ȘTIINȚA ȘI TEHNICA PENTRU TOȚI

S. PETRESCU V. PETRESCU

# IREVERSIBILITATE, ENTROPIE, TIMP...

Știința și tehnica pentru toți

SERIA TEHNICĂ

PS118

PS/18

În seria TEHNICĂ asigurată de Editura tehnică

au apărut:

| | |
|---|---|
| 1. Gh. Turbuț | SISTEMUL UNITAR DE TRANSPORT AL REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA |
| 2. R. Rădoi | ELECTROMOBILUL |
| 3. Tr. Costăchescu | TEHNICA SIGURANȚEI ZBORULUI ÎN AVIAȚIE |
| 4. S. Petrescu, V. Petrescu | PRINCIPIILE TERMODINAMICII ȘI MAȘINILE TERMICE |
| 5. D. Manea | POMPA DE CĂLDURĂ |
| 6. O. Hătărescu, A. Alexandrescu | DIN TRECUTUL METALELOR |
| 7. S. Niculescu | ALGORITMI |
| 8. Gh. Chiriță | COLAGENUL ȘI UTILIZĂRILE LUI |
| 9. R. Magda, A. Nemeș | EVOLUȚIA AUTOMATICII DE LA REGULATOR LA CALCULATOR |
| 10. P. Iordănescu | CE ESTE SIDERURGIA? |
| 11. A. Simonetti | CANALIZAREA EXTERIOARĂ |
| 12. P. D. Ursu | VALORIFICAREA GUNOAIELOR MENAJERE, IMPORTANTĂ SURSĂ ECONOMICĂ |
| 13. Radu A. Pop | CONSTRUCȚII ȘI AMENAJĂRI HIDROTEHNICE |
| 14. Cl. Bienvenu | CE ESTE ENERGIA? (TRAD. DIN L. FRANCEZĂ) |
| 15. C. Gheorghiu | FABRICILE DE AVIOANE ROMÂNEȘTI ÎN PERIOADA INTERBELICĂ |
| 16. N. I. Marinescu | UTILIZAREA PRELUCRĂRII ELECTROCHIMICE ÎN INDUSTRIA CONSTRUCTOARE DE MAȘINI |
| 17. A. Millea | INFORMAȚIE ȘI INCERTITUDINE ÎN MĂSURĂRI |
| 18. C. Bilegan | TUBUL TERMIC — O NOUĂ TEHNOLOGIE ÎN TRANSFERUL CĂLDURII |
| 19. M. Negulescu | PROTECȚIA CALITĂȚII APELOR |
| 20. D. Ceaușescu | CHIMIA MODERNĂ ACCESIBILĂ TUTUROR, VOL. I ȘI II |
| 21. M. Toma | APLICAȚII ALE FIZICII PLASMEI |

COLECȚIA „ȘTIINȚA ȘI TEHNICA PENTRU TOȚI"
apare sub egida
CONSILIULUI NAȚIONAL AL
FRONTULUI DEMOCRAȚIEI ȘI UNITĂȚII SOCIALISTE

Conf. dr. ing. STOIAN PETRESCU
șef. lucr. dr. VALERIA PETRESCU

# IREVERSIBILITATE, ENTROPIE, TIMP...

(Drumul gîndirii de la procesele reale — ireversibile
la cele ideale — reversibile,
de la acestea la noțiunea abstractă
de entropie, și înapoi
la realitatea proceselor care se
desfășoară ireversibil în timp . . .)

EDITURA TEHNICĂ
București

Control ştiinţific: Prof. dr. doc. ing. **Rodica Vîlcu**
Redactor: **Rodica Dinu**
Tehnoredactor: **Elena Geru**
Coperta seriei: **Eugen Kéry**

Bun de tipar: 8.07.1982; Coli tipar: 5.
C.Z.: 621.036.

Tiparul executat la I. P. „Crişana", Oradea
str. Moscovei nr. 5, cda. 175.
Republica Socialistă România

**Moto**

„Nu vrem să demonstrăm nimic,
încercăm doar să ne convingem
pe noi înşine
şi poate, cu această ocazie, să reuşim
să-i convingem şi pe alţii..."

# PREFAȚĂ

*Un titlu de carte nu trebuie să fie „prea încărcat", poate și numai din motive de estetică a copertei. Dacă este prea încărcat, trebuie scris cu litere prea mici. În consecință nu va putea fi citit de la distanță, sau numai dintr-o singură privire; ca urmare nu va atrage atenția unui eventual cititor interesat de domeniu. Și cum orice autor are cel puțin orgoliul de a nu fi muncit în zadar . . .*

*Deși avertizați, abia ulterior ne-am dat seama că ne-am angajat la o muncă extrem de dificilă. Chiar și numai căutarea titlului sugerează, poate, cititorului, dificultățile prin care am trecut. Abia după multe încercări și tatonări ne-am oprit la titlul pe care l-ați citit deja pe copertă. Poate că nu este cel mai nimerit, dar în orice caz reflectă destul de bine intenția inițială a autorilor de a scrie o carte de popularizare despre unul dintre cele mai dificile concepte ale științei,* entropia, *în corelația sa cu alte două concepte, cel puțin, la fel de interesante și importante:* ireversibilitatea și timpul.

*Penultimul titlu care a stat pe coperta manuscrisului nostru aproape timp de o săptămînă a fost* „Entropia și mașinile termice". *De ce „și mașinile termice"? Deoarece noțiunea de entropie așa cum a fost ea „in-*

*ventată" de către Clausius, este strîns legată de* studiul mașinilor termice ideale reversibile. *Dacă entropia a apărut în legătură cu studiul unor procese ideale reversibile, ce legătură are acest concept cu ireversibilitatea proceselor reale și cu timpul? Pentru a putea înțelege aceste corelații destul de subtile, de altfel, chiar și pentru unii specialiști, am fost nevoiți să urmărim* drumul gîndirii de la procesele reale ireversibile la cele ideale — reversibile, de la acestea la noțiunea abstractă de entropie și înapoi la realitatea proceselor care se desfășoară ireversibil în timp . . . , *așa cum am arătat în subtitlul pe care l-am introdus pe coperta interioară.*

*Dar* entropia *s-a dovedit a fi un concept de largă respirație, cu o folosire ulterioară în domenii inițial nebănuite. Cît de largă să fie însă* aplicabilitatea corectă *a acestui concept, să fie oare entropia aplicabilă întregului Univers, cum credea Clausius și cum mai cred încă și astăzi unii dintre adepții săi? Să se reducă oare complexitatea Universului la ceva care poate fi cunoscut studiind, într-un „colț" al acestuia, pe modesta (ca dimensiuni) planetă Pămînt, în timpul vieții unui om, niște „biete" (dar foarte utile pentru om) mașini termice? Din „creșterea" acestei mărimi abstracte numită Entropie (ceea ce afirmă partea a doua a principiului II) în procesele reale ireversibile (să nu se uite izolate — adiabat) să deduci „moartea termică a întregului Univers", ni s-a părut cel puțin a mare îndrăzneală, dacă nu chiar o extrapolare nejustificată. Și totuși astrofizicieni de renume (de exemplu, Ghinzburg [1]) afirmă că în* Universul accesibil *observațional nu s-a găsit încă nici o singură dovadă că principiul II ar fi infirmat. Este oare aceasta același lucru cu a spune că*



Universul în ansamblul *său se îndreaptă spre „moartea termică"? . . .*

*La un moment dat am fost chiar tentați să folosim următorul titlu:* „Nu credem în moartea termică a Universului". *Am renunțat însă destul de repede (deși ni se pare încă destul de interesant), pentru că nu această temă constituie obiectul principal al cărții. Credem că acest eventual titlu va constitui concluzia firească la care va ajunge cititorul urmărind analiza logică, efectuată de-a lungul întregii cărți, asupra conceptului de entropie. Tocmai drumul gîndirii în această analiză logică reprezintă esența cărții; de aceea precizarea acestui lucru ni s-a părut cel mai nimerit pentru a fi indicat prin subtitlul menționat.*

*Inițial am vrut să refacem drumul logic pe care a mers Clausius în „inventarea" conceptului de entropie. Pe parcurs însă, am renunțat și la această idee, deoarece am ajuns la convingerea că nu vom ști niciodată ce a fost realmente în creierul lui Clausius a-*tunci cînd a descoperit că $\oint \delta Q_{rev}/T = O$ și deci că $\delta Q_{rev}/T$ este diferențiala unei noi mărimi de stare „botezată" *chiar de el cu numele de* entropie *(evoluție, în limba greacă). Noțiunea de entropie a apărut din punct de vedere istoric din studiul unei mașini termice ideale (ciclul Carnot), studiu efectuat de Clausius între anii 1856 și 1864, mult după inventarea de către Watt a primei mașini termice reale (cu abur), cît de cît eficiente (1765).*

*Interconexiunea dintre dezvoltarea termodinamicii și apariția și perfecționarea mașinilor termice a fost prezentată într-o altă broșură [9]. Nu vom reveni aici asupra acestor probleme. Intenția noastră este de data aceasta mult mai pretențioasă. Dorim să ajungem la conceptul de entropie într-un mod „cît mai natural cu*

*putință" și totodată pe o cale „cît mai elementară". Pentru a atinge un asemenea scop, urmărirea firului istoric nu ni se mai pare calea cea mai simplă și mai sigură pentru ca începătorul (căruia îi dedicăm această carte) să poată ajunge să înțeleagă entropia.*

*Fără îndoială, Carnot și Clausius au fost geniali dacă au putut inventa ceva atît de ingenios ca* ciclul Carnot și entropia. *Credem că am zis bine inventate și nu descoperire. În timp ce* mașina cu abur *a lui Watt a fost una dintre cele mai mari* invenții materiale *[9],* entropia *este* o invenție conceptuală, *și anume una dintre cele mai importante și controversate invenții ale spiritului uman. Fiind geniali și scriind pentru specialiști, argumentația lui Carnot și Clausius pentru introducerea noțiunilor de proces ideal (reversibil) și de entropie (strict legată de noțiunea anterioară) ni s-a părut totuși prea elevată pentru nivelul începătorului (în ale termodinamicii). În consecință am căutat o alternativă.*

*Încercarea pe care o vom face în continuare pentru a „netezi" calea către „recucerirea" acestor concepte (proces reversibil și entropie) de către orice începător, ar putea să pară pe alocuri specialistului (familiarizat deja cu ele) un fel de „despicare a firului în patru". Ne consolăm cu ideia că cititorul, dornic să înțeleagă mai bine ceva despre care, eventual, de abia a auzit cîte ceva, s-ar putea să găsească în cele ce urmează unele „puncte de sprijin" în escaladarea acestui fascinant, dar „foarte abrupt și periculos munte", care se poate numi* înțelegerea entropiei.

*Evident, pe parcurs, vom face uneori apel și la o parte din argumentația lui Carnot și Clausius, dar trebuie să atenționăm atît pe începători cît și pe eventualul specialist (care din întîmplare sau curiozitate va citi*



*această cărticică) că multe din modalitățile de tratare a unor chestiuni tradiționale (devenite clasice) sînt prezentate aici într-o manieră originală. Această originalitate s-a născut din efortul de a găsi o prezentare cît mai intuitivă, cît mai atrăgătoare pentru un subiect destul de arid, dealtfel, foarte abstract și de multe ori „nedigerabil" chiar și de către unii dintre cei care lucrează în domeniu. Unele lucruri le-am descoperit și noi chiar în timpul elaborării acestei modeste lucrări, altele le „descoperisem" mai înainte, cu alte ocazii.*

*Noțiunea de* pendul termodinamic *care s-a folosit pentru a ajunge la* procesul reversibil adiabat *și la cel* reversibil izoterm, *deși nu am inventat-o noi, menționăm totuși că nu am găsit-o nicăieri tratată în forma folosită aici, din care motiv această formă de prezentare o revendicăm ca fiind originală. Deși această noțiune este introdusă din punct de vedere calitativ în unele lucrări (de exemplu Reynolds [2]), nu am găsit nicăieri o tratare cantitativă corespunzătoare. Esența acestei tratări originale provine din lucrările noastre anterioare [3—5, 18, 20—33].*

*Întrucît această tratare este elementară (adică nu se folosește de loc calculul diferențial și integral), ea poate fi la îndemîna unui elev de liceu de clasa a X-a, unde actualmente se introduc noțiuni de termodinamică. Deși este o cale mai lungă decît cea care folosește cunoștințe mai avansate de matematică, sîntem de părere că această cale elementară care conduce la introducerea noțiunii de entropie este mult mai intuitivă decît căile clasice. Credem că se poate ajunge deci la conceptul de entropie „fără a-i camufla originea" sau a i-o ascunde în „misterioase" calcule de analiză matematică, pe o cale care insistă mai mult asupra semnificațiilor fizice, căutînd să simplifice la maximum apa-*

*ratul matematic folosit. Această cale se apropie, totuși, conceptual de unele* tratări clasice ale entropiei. *Anume este vorba de o tratare a lui Planck și alta a lui Carathéodory, privind principiul II, dar nu este identică cu nici una dintre acestea (de exemplu [3]). Planck a insistat mai mult asupra corelației dintre enropie și probabilitate (deși fenomenologic, nu statistic ca Boltzmann), folosind o* adiabată reversibilă *și una* ireversibilă, *iar Carathéodory a insistat în special asupra* inaccesibilității adiabate *a unor stări (v. [3] și cap. 5).*

*Multiple laturi și fațete are conceptul de* entropie! *Departe de a fi reușit măcar să le enumerăm pe toate în această cărticică, ca de exemplu:* entropie și probabilitate, entropie și dezordine, entropie și informație.

*La un moment dat, în disputa avută privind titlul cărții, unul dintre autori a găsit titlul: „Entropia — criteriu de apreciere a ireversibilității proceselor reale". Multe zile acesta a fost titlul scris pe prima pagină a manuscrisului pînă în ziua în care ne-am dat seama că acest titlu este unilateral, accentuînd numai pe latura a doua a principiului II (anume, creșterea entropiei în procesele ireversibile). Prima latură, pentru neglijarea căreia însuși marele Max Planck a fost criticat de Affanasieva [6] ar fi scăpat ușor, și „printre degetele" cititorului nostru. Am renunțat și la acesta, și astfel am rămas în final cu titlul de pe copertă ...*

*Ideea că* nu se poate introduce riguros noțiunea de entropie, fără a apela la principiul II, nici măcar pentru gazul perfect *nu am întîlnit-o nicăieri exprimată în mod categoric. Această idee este o convingere mai veche a noastră expusă în lucrări anterioare [3, 4, 5]. Affanasieva l-a criticat pe Planck pentru că nu a recunoscut acest lucru în mod expres, punînd accentul doar pe latura a doua a principiului II* (creșterea entropiei) *și neglijînd prima latură a sa, anume* existența entropiei [6].

*În această dispută clasică sîntem de partea lui Affanasieva. Am căutat și unele argumente logice, nu ne-am rezumat numai la o „adeziune intuitivă". Sperăm că am găsit suficiente argumente „pentru ca să convingem, nu să demonstrăm". Dacă vom reuși, eventual să convingem, acesta nu va fi meritul nostru, ci doar acela al cititorului care după ce s-a decis să încerce, a avut apoi curiozitatea și răbdarea necesară pentru ca să ne „asculte" pînă la capăt.*

*Celui care s-a decis să ne „asculte", îi mulțumim și, totodată, îi dorim spor la treabă. Știm că nu-i va fi ușor, dar ne îngăduim să sperăm că, poate, merită ...*

AUTORII

30 noiembrie 1981

# 1. SISTEME ÎN NATURĂ. IERARHIA SISTEMELOR. ABORDAREA SISTEMICĂ A TERMODINAMICII PRIN ANALOGIE CU MECANICA

## 1.1. NAȘTEREA, EXISTENȚA ȘI MOARTEA SISTEMELOR MATERIALE

*„A fi sau a nu fi"...*

Noțiunea de sistem are cel puțin un dublu sens. Este pe de o parte o *generalizare* asupra ceea ce întîlnim la tot pasul în realitatea înconjurătoare, iar pe de altă parte este un *instrument metodologic* prin care „ne putem apropia" de un anumit obiect pe care dorim să-l cunoaștem abordîndu-l sistemic, adică privindu-l ca pe „ceva în interacțiunea cu restul universului".

*Existența sistemelor* în realitatea obiectivă (atomi, molecule, celule organe, organisme, plante, animale, corpuri cerești, sisteme de corpuri cerești, galaxii etc.) este una din proprietățile esențiale ale universului în care ne aflăm. Această proprietate constă în „detașarea" din restul universului a ceva care diferă prin ceva de acest „rest", *acel ceva* care se detașează rămînînd însă în *permanentă interacțiune* cu universul, din care motiv, de fapt pînă la urmă, este „înghițit" înapoi în universul din care s-a „născut", ceea ce aduce cu sine „moartea sistemului".

„Detașarea" prin care sistemul „se naște" conduce la *crearea unei dualități,* la apariția a doi termeni în

interacțiune care constituie o unitate dialectică contradictorie în continuă interacțiune.

Faptul că sistemele iau naștere, iau ființă, că există la un moment dat, sau o anumită perioadă de timp, timp în care „trăiesc" în interacțiune cu „restul Universului" este *proprietatea esențială și deci cea mai generală a tuturor sistemelor*. Din acest motiv verbul *a fi, a exista,* joacă un rol esențial în structura oricărei limbi naturale și deci și a gîndirii oricărui popor, reflectînd tocmai acest fapt esențial din „universul nostru accesibil observațional" anume că *sistemele există,* nu le-am inventat noi, ele există independent de noi, noi doar am constatat și înregistrat (eventual clasificat) existența lor.

Întrebarea shakespeariană pusă în glasul patetic al lui Hamlet „a fi sau a nu fi" este într-adevăr esențială din punct de vedere filozofic și conține tocmai *afirmarea existenței sau inexistenței* unui anumit sistem, în speță tocmai a sistemului numit Om, care meditează asupra propriei sale existențe (viață) sau inexistențe (moarte).

## 1.2. IERARHIA SISTEMELOR NATURALE, DUPĂ COMPLEXITATE ȘI DIMENSIUNI, ȘI SFERA DE APLICARE A PRINCIPIILOR TERMODINAMICII

*„Natura este numai una singură..."*

Odată constatată existența sistemelor în natură, omul a trecut apoi la clasificarea lor după anumite criterii. Logica formală (aristotelică) a impus drept criteriu



*(apartenența* unui obiect (sau sistem) la o anumită *clasă* numită *gen proxim* (apropiat). În cadrul unei clase pot apare deosebiri între diversele obiecte (sisteme) care sînt „marcate" prin *diferențe specifice*. Așa a apărut *definiția* (logică formală) prin *gen proxim și diferențe specifice*. Întreaga minte a omenirii „s-a chinuit" timp de peste 2000 ani să „împartă" tot ce vede în jurul său în clase de obiecte (sau sisteme), în subclase, subsubclase etc. Zoologia, botanica și chimia au beneficiat cel mai mult de acest punct de vedere prin clasificări celebre, printre care este suficient să o pomenim doar pe cea a elementelor, datorată lui Mendeleev. Însăși împărțirea științelor naturii în fizică, chimie, biologie, astronomie etc., precum și subîmpărțirea acestora în diverse ramuri este tot rezultatul aceluiași punct de vedere inițial — aristotelic, al logicii formale.

Abia după 2000 de ani „de chin", oamenii de știință își dau seama în zilele noastre că *Natura este una singură* și deci și știința ar trebui să fie una singură. Astfel au apărut tendințele de „dărîmare" a granițelor între „științele particulare", născîndu-se „peste noapte" zeci de științe interdisciplinare, precum și științe de sinteză, ca de ex. „teoria generală a sistemelor), precum și punctul de vedere metodologic de *abordare sistemică* a oricărui proces din orice domeniu. Procesul acesta nu a început chiar „peste noapte", el datează de fapt din anii 1840, cînd Joule, Mayer, Helmholtz și-au dat seama treptat că „granița" dintre *mecanică* și *teoria căldurii* trebuie „dărîmată". Această „operă de distrugere" a unui vechi punct de vedere avea să ducă la nașterea celei mai generale legi a naturii, cunoscute de om pînă azi, la *principiul I al termodinamicii,* lege generală a transformării și conservării energiei. Faptul că această lege se aplică la *toate sistemele* din natură, indiferent de

„domeniul tradițional“ al acestora a fost într-adevăr o cucerice epocală pentru gîndirea omenirii.

Cînd peste 10 ani (în anii 1850), Clausius și Thomson Kelvin, reluînd lucrarea lui Carnot din 1824 [7], au descoperit o a doua lege a fenomenelor termice, *principiul al doilea al termodinamicii,* tentația de a vedea și în aceasta o lege la fel de generală ca și prima nu putea să-i scape lui Clausius. Într-adevăr, Clausius, „inventatorul“ *entropiei* (inventator genial fără discuție), a avut totuși (alături de mulți alții) un moment de „entuziasm macabru“, cînd a extins acest concept la întregul Univers, prezicînd „moartea termică“ a acestuia. „Entuziasmul se referă la tentația de a crede că un lucru stabilit printr-o experiență limitată în spațiu și în timp este o „piatră filozofală universală“ aplicabilă, deci, întregului Univers. Aspectul „macabru“ constă în ideea că ceva atît de frumos, cum ni se pare că este Universul în care trăim, poate să moară cîndva la fel de banal cum moare orice ființă de pe planeta Pămînt. Să fi fost aceasta, oare, un fel de „consolare“ pentru Clausius de genul: „dacă omul e muritor, bine ar fi ca și Universul în care trăiește să fie muritor“? Oamenii de știință și filozofii s-au împărțit în două categorii, unii fiind adepți ai lui Causius în a menține valabilitatea principiului II pentru întregul Univers și cu corolarul — validitatea „morții termice a Universului“ și ceilalți care susțin contrariul. Lupta, cu tot arsenalul de „arme“ folosite de cele două tabere, nu s-a încheiat nici astăzi. Unele argumente pro și contra sînt expuse în capitolul 6. Pentru a ajunge acolo, cititorul trebuie să se înarmeze cu foarte multă răbdare, pentru a face un efort, deloc ușor, de a înțelege *ce este entropia* sau mai bine zis *cum s-a născut ea* și *ce se poate măsura cu ea* și, mai ales, *ce nu se poate măsura cu ea.*



## 1.3. „O SCHEMĂ MECANICISTĂ“ PRIVIND CINCI NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN ABORDAREA SISTEMICĂ A PROCESELOR TERMODINAMICE

*„Mintea omenească nu poate înțelege bine un fenomen decît dacă îl poate reprezenta printr-un model mecanic“.*

Lord Kelvin

Termodinamica este o teorie a mișcării termice „tradusă“ într-un limbaj mecanicist. A înțelege termodinamica înseamnă deci „a vedea“ cum se pot „traduce“ fenomenele termice într-un limbaj „împrumutat“ din mecanică, așa cum încearcă să sugereze cuvintele lui Lord Kelvin din motoul de mai sus (preluat după Georgescu Roegen [8].

Carnot și Clausius au făcut acest lucru introducînd fenomenologic noțiunile de *proces reversibil* și *ireversibil.* Maxwell, Boltzmann și Gibbs (ultimul a introdus chiar un principiu al inerției generalizate, analog cu principiul inerției din mecanică) au încercat același lucru, adică „traducerea în limbajul mecanicii“, dar la nivel cinetico-molecular, folosind aparatajul matematic al probabilității și al statisticii.

Prima etapă în această „traducere“ la nivel fenomenologic, este „împrumutul“ din mecanică a cinci noțiuni fundamentale: *sistem, stare, structură, interacțiune, proces* care în termodinamică devin respectiv: *sistem termodinamic, starea sistemului termodinamic, structura sistemului termodinamic, interacțiunile interne și externe ale sistemului termodinamic, procesul suferit (prin care trece) de sistemul termodinamic* în urma interacțiunilor existente în sistem și între sistem și restul universului, numit *mediu ambiant.*

Prin *sistem termodinamic* se înțelege un ansamblu de un număr foarte mare (cca $10^{25}$) de atomi sau molecule, care interacționează între ele și cu mediul ambiant.

Prin *starea termodinamică a sistemului,* analog cu starea de mișcare a unui sistem mecanic, se înțelege starea de mișcare termică a sistemului.

a. **Parametrii de stare ai unui sistem termodinamic la echilibru.** Așa cum în mecanică starea de mișcare a unui punct material se caracterizează prin poziție $(x, y, z)$ și viteză $\overline{v}$ $(v_x, v_y, v_z)$ (care se numesc și parametrii ai stării mecanice a sistemului mecanic), tot așa și în termodinamică există cîteva mărimi caracteristice pentru precizarea stării sistemului termodinamic aflat la echilibru. Acești parametrii se numesc *parametrii de stare termodinamici*. Cei mai simpli dintre aceștia, familiari chiar în viața de toate zilele, sînt presiunea $p$, volumul $V$ și temperatura $T$.

O ecuație care leagă între ei acești parametri de stare se numește *ecuație termică de stare*. Cel mai simplu exemplu este ecuația termică de stare a gazului perfect: $pV=mRT$. În mecanică nu există o astfel de ecuație. În termodinamică, ecuația de mai sus împreună cu principiul zero stă la baza introducerii riguroase a noțiunii de *temperatură,* precum și a *scării de temperatură a gazului perfect.*

b. **Starea de echilibru și dezechilibru a diverselor sisteme materiale.** Definiția sistemului termodinamic este foarte apropiată de noțiunea mai generală de *sistem material*. Astfel orice sistem material este caracterizat de faptul că se compune dintr-un anumit număr de elemente (componente) care interacționează între ele și cu mediul exterior (ambiant). Sistemele moarte (mecanice, termodinamice, electromagnetice, chimice) pot



exista în două stări: de echilibru și neechilibru. Sistemele biologice (plante și animale) pot exista numai în starea de neechilibru, atît intern cît și față de mediul ambiant. Dacă un sistem nu interacționează cu mediul ambiant se cheamă *sistem izolat*. Această noțiune are sens numai pentru sistemele moarte. Ea nu are sens pentru sistemele biologice și pentru alte sisteme, ca de exemplu: sisteme sociale, sisteme cibernetico-informaționale, sisteme cosmice. Opusul sistemului izolat este *sistemul neizolat,* adică un sistem care interacționează cu *restul universului* sau cu *mediul ambiant*. Evident toate sistemele naturale sînt de fapt sisteme neizolate, datorită *principiului interacțiunii universale*. Noțiunea de sistem izolat este deci un concept abstract, care are menirea de a simplifica lucrurile, pentru a înțelege mai ușor, mergînd cu gîndirea de la simplu la complex. Pentru termodinamică, și în special pentru principiul II al termodinamicii, cu care ne ocupăm de fapt, noțiunea de *sistem izolat* este extrem de importantă, întrucît partea a doua a principiului II (creșterea entropiei) face apel direct la această noțiune chiar în enunțul său. Așa cum un sistem mecanic se poate afla în echilibru sau în neechilibru, în repaus sau în mișcare, tot așa și un sistem termodinamic poate fi în echilibru sau în neechilibru (deși terminologia este aceeași, lucrurile acestea nu sînt perfect echivalente, ceea ce se va scoate în evidență mai departe în cap. 2, 3, 4).

Să considerăm un sistem termodinamic care constă dintr-un gaz închis într-un cilindru prevăzut cu un piston deplasabil. Dacă temperatura și presiunea gazului sînt diferite de cele ale mediului ambiant, vom spune că acesta se află în dezechilibru față de mediul ambiant. Acesta este un *neechilibru extern*. Dar sistemul se poate afla și în stare de *neechilibru intern*. De exemplu dacă

se mișcă repede pistonul în sensul comprimării, presiunea în vecinătatea pistonului va fi mai mare decît la peretele opus. Invers, la destindere, presiunea de lîngă piston va fi mai mică decît la peretele opus. Dacă însă se mișcă pistonul încet, va exista un timp suficient (numit *timp de relaxare*) pentru ca presiunea și temperatura să se uniformizeze în întreaga masă a gazului din sistem. În acest caz se spune că sistemul evoluează *cuasistatic*, iar starea sa este permanent de *echilibru intern*.

Noțiunile de *echilibru* și *neechilibru termodinamic*, strîns legate de cele de *proces reversibil* și *ireversibil* sînt extrem de importante pentru înțelegerea *entropiei* din care motiv se va reveni pe larg asupra lor în cap. 2—4.

*Structura sistemului termodinamic* se referă la compoziția chimică și la ponderea cu care intervin în sistem diversele substanțe chimice componente. În cazul în care sistemul este compus din atomi sau molecule ale unui singur element chimic (sau substanță chimică), sistemul se numește *monocomponent* (cu un component). Dacă sînt mai multe, sistemul este *policomponent*. Din punctul de vedere al omogenității, se disting: *sisteme omogene și sisteme eterogene*. Un sistem se numește *omogen*, atunci cînd într-un moment dat compoziția sa chimică ca și proprietățile sale fizice rămîn aceleași, în orice punct din interiorul sistemului, sau variază continuu. Orice domeniu omogen al unui sistem se numește, după Gibbs, *fază*. Deci un sistem omogen constă dintr-o singură fază (sistem monofazic). Un *sistem eterogen* este acel sistem care constă din mai multe faze, adică mai multe zone omogene diferite (sistem polifazic).

*Interacțiunile termodinamice* sînt mai complicate decît cele din mecanica clasică, unde interacțiunea se reduce la conceptul de *forțe*, sau, eventual, de *lucru mecanic* $L=\overline{F}\cdot\Delta\overline{r}$. În termodinamică apar cel puțin trei interacțiuni între sistem și mediu ambiant: prin *lucru mecanic* (sau electric), prin *căldură* și *interacțiune chimică*. Interacțiunea termodinamică prin lucru este o extrapolare a lucrului mecanic (din mecanică), și exprimă *energia schimbată* de sistem cu mediul ambiant în timpul *interacțiunii mecanice* respective (ex.: comprimare sau destindere a unui gaz închis într-un cilindru prin deplasarea unui piston). Ultimele două interacțiuni, cea termică și cea chimică sînt legate între ele în sensul că printr-o reacție chimică, de ardere se obține căldură, ceea ce în mașinile termice constituie sursa caldă. Noțiunea de *căldură* provine din *calorimetrie* (v. § 2.4). În limbajul sistemic *căldura este măsura unei interacțiuni termice* între două corpuri avînd temperaturi diferite. În termodinamică există noțiunea de *căldură ireversibilă* (naturală, reală), sinonimă cu cea introdusă în calorimetrie și *căldură reversibilă* care este un concept foarte complicat și extrem de important, deoarece de el este direct legată noțiunea de *entropie*. Cu modul de „introducere" a noțiunii de *căldură reversibilă* ne vom ocupa pe larg în cap. 4, constituind unul din obiectivele majore pe care ni-l propunem în această lucrare.

În fine, al cincilea termen, noțiunea de *proces termodinamic*, în accepțiunea sistemică, reprezintă o variație a stării sistemului termodinamic datorită interacțiunilor interne (de ex. reacție chimică) și externe (de ex. schimb de lucru mecanic și căldură) cu mediul ambiant. Așa cum interacțiunile pot fi la echilibru sau la neechilibru, vor rezulta și *procese de echilibru (reversibile) sau de neechilibru (ireversibile)*. Cu definirea, și mai ales cu exemplificarea acestora ne vom ocupa pe larg în cap. 2—4.

Nu totul din termodinamică se poate „reduce“ la mecanică, sau „traduce“ în limbajul mecanicii. Acolo unde există niște „adevăruri ireductibile“ la mecanică, acolo se introduc legi noi în raport cu mecanica. Aceste legi noi sînt numite *principiile termodinamicii*. Astfel *principiul zero* are menirea de a introduce o nouă mărime de stare (în raport cu mecanica), numită *temperatură T, principiul I* introduce noua mărime de stare, numită *energie internă U*, iar *principiul II* introduce *entropia S*. Deoarece așa numitul *principiu III* nu introduce o nouă mărime de stare, ci spune doar ceva despre entropie într-o anumită stare (entropia la temperatura zero Kelvin este zero), este numit adesea axiomă sau postulat (a lui Nernst), spre a scoate în evidență că nu are același grad de importanță (și aceeași misiune) ca celelalte principii.

Rezultă că dificultatea înțelegerii entropiei și în general a termodinamicii constă tocmai în faptul că ea nu are un „corespondent mecanic“, că ea nu este deci „reductibilă“ la un model mecanic. Și cum pentru „a înțelege“ Lord Kelvin ne spune că mintea umană are nevoie de un model mecanic . . .

## 1.4. NOȚIUNILE DE „LANȚ CAUZAL“ ȘI „ORDINE PROCESUALĂ“

*„Cauza oricărui proces este o interacțiune de neechilibru . . .“*

Așa cum am arătat într-o broșură anterioară [9], adesea în știință, cifra trei este echivalentul lui „mult“ sau uneori chiar „prea mult“ pentru mintea umană ajunsă în diverse stadii de dezvoltare.



Lanțul cauzal reprezintă „echivalentul temporal“ al „structurii spațiale“. I-am putea spune la fel de bine „structură temporală“. Analogul teatral al acesteia este de exemplu „ordinea de intrare în scenă“ a personajelor unei piese. Între aceste personaje există sau se stabilesc, îndată ce întîmplarea le aduce într-o proximă situație, anumite relații, interconexiuni, care determină evoluția lor viitoare. Ce fac, ce gîndesc, ce spun aceste personaje depinde de această ordine a intrării în scenă. Structura temporală a piesei de teatru este coloana vertebrală, osatura întregului spectacol.

*Structura temporală* a funcționării unui motor cu ardere internă este vitală pentru: 1. condiția de pornire a acestuia și de menținere automată a mișcării sale; 2. asigurarea unor performanțe a conversiei energetice pentru care este destinat prin concepție și construcție. La fel de importantă este structura temporală pentru nașterea, creșterea, dezvoltarea și moartea oricărei ființe vii (plantă sau animal), structură extrem de precis înscrisă în codul genetic. Aceasta din urmă este cel mai formidabil exemplu de „lanț cauzal“ pe care abia dacă începem să-l înțelegem.

Un lanț cauzal care depășește trei termeni este deja complicat. De aceea știința a progresat atît de puțin pînă în zilele noastre pe această linie. Cu alte cuvinte, un sistem care evoluează datorită a trei cauze simultane sau succesive este deja destul de complicat. În problema celor trei corpuri intervin simultan trei cauze ale modificării stării sistemului, anume forțele: $\overline{F}_{12}=\overline{F}_{21}$; $\overline{F}_{23}=\overline{F}_{32}$; $\overline{F}_{13}=\overline{F}_{31}$. Ne-am referit pe larg la această problemă în lucrarea menționată anterior [9]. Sugerăm că o problemă similară apare în termodinamică în legătură cu principiul I și cu ecuația termică de stare. Apariția a trei parametri în ecuația de stare ($pV=mRT$) cît și

a trei termeni în principiul I ($dU = \delta Q + \delta L$) complică lucrurile ca în cazul problemei celor trei corpuri din mecanică (deja cifra trei este „prea mult" pentru structurile logice ale omului neinițiat). De fapt, un sistem își modifică starea, de exemplu energia sa internă $U$, datorită doar a două cauze simultane sau succesive ($\Delta t$ — gradient de temperatură și $\Delta p$ — gradient de presiune). Cînd mai intervine și un al treilea gradient, de exemplu cel de concentrație, situația devine „dramatică"! Astfel, la studierea unor sisteme termodinamice în care intervine și interacțiunea chimică (reacție chimică), gradul de înțelegere scade și mai mult față de sistemele numai cu interacțiune mecanică și termică. Se poate da un exemplu, chiar fără reacție chimică, în care intervine gradientul concentrațiilor și problema devine dificilă din punct de vedere conceptual. Acesta este exemplul amestecării prin difuzie a două gaze care inițial au fost separate printr-un perete despărțitor care împarte un container în două jumătăți. După ridicarea peretelui despărțitor gazele difuzează în ambele compartimente. Ele se amestecă prin difuzie. Procesul este ireversibil; oricît am aștepta ele nu se vor mai separa de la sine. Dar dacă, la limită, gazele erau de aceeași natură? Procesul de amestecare nu mai este ireversibil? Oricînd după ridicarea peretelui despărțitor se poate pune peretele la loc și se „reface" starea inițială (cel puțin la nivel macroscopic — fenomenologic). Acesta este renumitul paradox al lui Gibbs care, după cei mai mulți autori, nu se poate soluționa decît în cadrul termodinamicii statistice nu și la nivel fenomenologic [12].

Pentru a determina un corp să execute o *mișcare ordonată de deplasare* (rotație sau translație), se știe din mecanică că asupra lui trebuie să acționeze o anumită forță mai mare decît eventualele forțe de frecare dintre



corpul respectiv și celelalte corpuri cu care se află în contact. În toate mașinile termice această forță pe care să o numim *forță motrice* este rezultatul unei diferențe de presiune a unui fluid numit *agent termic* (aer, apă, vapori, gaze de ardere) care acționează fie asupra unui piston, fie asupra unui rotor paletat. Deși prin unele amănunte atît constructive cît și funcționale, mașinile cu piston diferă oarecum de cele cu rotor, principial lucrurile se petrec analog în ambele tipuri de mașini. Și anume: cu ajutorul căldurii se produce o variație a energiei interne a unui agent termic, variație însoțită de creșterea temperaturii, care la rîndul ei produce o variație de presiune care determină forța motrice, care produce deplasarea pistonului sau a rotorului împotriva forțelor de frecare și a forțelor utile (ridicarea unei greutăți, antrenarea unei mașini de lucru, antrenarea unui generator de curent electric etc.), determinînd dezvoltarea unui lucru mecanic util. Acest lanț de evenimente, pe care îl vom numi *lanț cauzal* îl putem schematiza astfel: Căldura $Q \rightarrow$ variația energiei interne $\Delta U \rightarrow$ variația temperaturii $\Delta T \rightarrow$ variația presiunii $\Delta p \rightarrow$ apariția forței motrice $F \rightarrow$ lucru mecanic util $L_{ut}$. Ceea ce se poate scrie simbolic și mai simplu: $Q \rightarrow \Delta U \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta p \rightarrow F \cdot dx \rightarrow L_{ut}$. S-a reprezentat astfel lanțul cauzal care conduce la *transformarea căldurii în lucru mecanic, sau la transformarea mișcării termice dezordonate în mișcare mecanică ordonată (de rotație sau translație).* Acest *lanț cauzal se desfășoară întotdeauna într-un singur sens,* acela al *dezechilibrelor succesive*. Adică un anumit tip de dezechilibru determină un alt tip de dezechilibru.

## 2. PROCESE IREVERSIBILE

*„Procesele reale (naturale sau artificiale) sînt ireversibile“*

Boltzmann

Afirmația că procesele reale sînt ireversibile, afirmație pe care Boltzmann o consideră ca un enunț alternativ pentru principiul II, este o constatare experimentală aproape la îndemîna oricui. Ea își are originea de fapt în observația cotidiană a omului care este dispus cît de cît să mediteze puțin asupra a ceea ce se întîmplă în jurul său. Așa stînd lucrurile, s-ar părea că înțelegerea conceptului de *proces ireversibil* ar fi foarte simplă. În realitate cel mai complicat lucru din termodinamică este să înțelegem acest concept împreună cu opusul său — *procesul reversibil*. Cele două procese nu se pot înțelege decît în corelația lor dialectică. Unul se poate defini ca opusul celuilalt. Dar un astfel de mod de definiție este înșelător, el nu clarifică lucrurile, ci mai mult le încurcă. Pentru a înțelege aceste concepte fundamentale din termodinamică nu este nevoie de definiții, ci trebuie să le „explicăm“ prin exemple, prin modele intuitive, mai întîi *reale* și apoi *ideale*. Să arătăm cum mintea omului a „inventat“ procesele reversibile printr-un „proces mintal“ foarte complex de trecere la limită și apoi a opus acestor procese ideale pe cele reale, spunînd de fapt că procesele reale (ireversibile) nu sînt ideale (reversibile)! Lucru banal odată înțeles, dar cumplit de confuz dacă începătorul



nu are ocazia să facă acest lucru în mod temeinic. Cuvîntul „ireversibil“ sugerează prin sine că este vorba de o negație. El este perfect echivalent cu „nereversibil“ și foarte mulți termodinamicieni îl preferă pe acesta din urmă. Ce înseamnă afirmația că „procesele naturale sînt nereversibile“? Cu alte cuvinte, ele nu se pot inversa, „reversa“. A spune doar atît este insuficient. *Cine să le reverseze și cum?* Ar exista două posibilități: să se reverseze de la sine, ori să se reverseze cu ajutorul nostru (al omului, al cercetătorului naturii, al experimentatorului, al practicianului, al muncitorului etc.). Să începem cu exemplele și să le analizăm prin prisma acestor posibilități.

### 2.1. RĂCIREA SOARELUI ESTE IREVERSIBILĂ

Soarele cedează continuu energie universului într-un ritm cuasiconstant. Dar cum asta nu poate continua la infinit, cu timpul el se va răci, chiar dacă acest proces este extrem de lent și va dura probabil încă $5 \cdot 10^9$ ani.

Se naște întrebarea: există vreo speranță ca după ce s-a răcit să înceapă de la sine procesul invers de acumulare a căldurii disipate în univers timp de cca $10^{10}$ ani și reîncălzirea lui cu revenire la „stare inițială“? „Bunul simț“, adică sinteza inconștientă sau semiconștientă a experienței noastre personale și a întregii umanități (transmisă prin viu grai sau prin cărți) ne sugerează că așa ceva nu este de sperat. Numai un miracol, o minune etc. ar putea face așa ceva. Și cum nu credem în minuni . . .

Dar ne rămîne a doua variantă — poate să încercăm noi să reversăm acest proces, „să aducem“ Soarele

în starea sa inițială, sau măcar în starea sa de ieri, sau măcar în starea lui de acum o oră . . . Adică ce trebuie să facem? Să „culegem“ toată radiația dispersată în univers în ultima oră, să-i inversăm sensul (de la univers direct către Soare) și să o trimitem la „locul ei inițial“, adică în Soare. Și un copil preșcolar ar rîde, dacă am continua cu asemenea raționamente. Concluzia este evidentă pentru oricine, fără să fie prea savant. Acest lucru este imposibil. Nici de la sine și nici cu ajutorul nostru *nu se poate inversa procesul de răcire a Soarelui*. Se poate spune că acest proces are loc în acest sens și el nu poate fi inversat, reversat. *Procesul de răcire a Soarelui este ireversibil.* Iată un prim exemplu de proces real care s-a constatat că este ireversibil. În termeni termodinamici am spune că Soarele avînd temperatura fotosferei de 6 000 K, iar universul doar de 3 K (iar pe Pămînt fiind 300 K) căldura trece de la sine numai de pe corpul cald (Soarele) către cel rece (Universul).

Da, vor obiecta optimiștii în „de-ale reversării“, dar de ce să ne măsurăm forțele cu Soarele. Să luăm niște procese „mai mărunțele“ de pe Pămînt. De acord!

## 2.2. O BILĂ SAU O MINGE CARE CADE PE CIMENT EVOLUEAZĂ IREVERSIBIL

Fig. 1 vorbește de la sine. De la înălțimea $h_0$ dăm drumul să cadă o bilă (sau o minge). Linia întreruptă sugerează traiectoria pe care o cunoaște orice copil care a aruncat o bilă (de sticlă sau oțel) pe ciment. După fiecare șoc cu podeaua, bila se întoarce la o înălțime



mai mică decît cea precedentă. Să facem o bilă perfect rotundă și dintr-un material „special“ (?) perfect elastic. La fel, podeaua să fie perfect netedă și tot din același material „special“ (?) perfect elastic. În acest

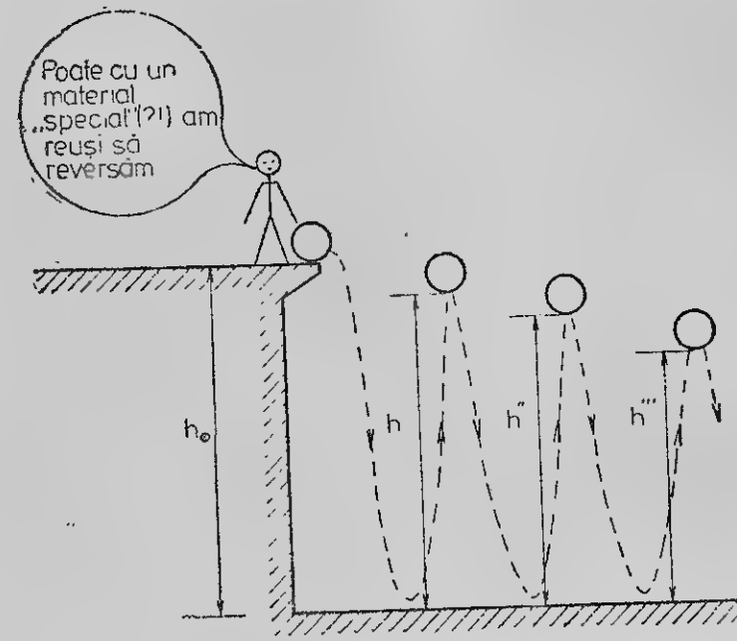



Fig. 1.

caz bila se va plimba în sus și în jos, revenind de fiecare dată la starea inițială, de la sine. Procesul de cădere s-a reversat de la sine. Ura! am reușit! Visuri, visuri. Toți știm că așa ceva este imposibil. Orice copil știe acest lucru. Nu știe însă și de ce.

Fig. 2 este deja mai complicată, dar sperăm că o poate înțelege oricine are noțiuni elementare despre principiul I, legea conservării energiei. La contactul dintre minge și podea, mingea (și chiar și podeaua, dar neglijăm acest aspect) se deformează ca în desen. În consecință apare o micșorare de volum. Se efectuează un lucru mecanic asupra gazului din minge $L_{minge}$ egal cu

variația energiei potențiale $\Delta E_p = L_{minge}$. Comprimîndu-se gazul din minge, crește energia sa internă $\Delta U$. Aceasta este însoțită de o creștere de temperatură $\Delta T$. Ca urmare apare un schimb de căldură de la corpul cald (gazul

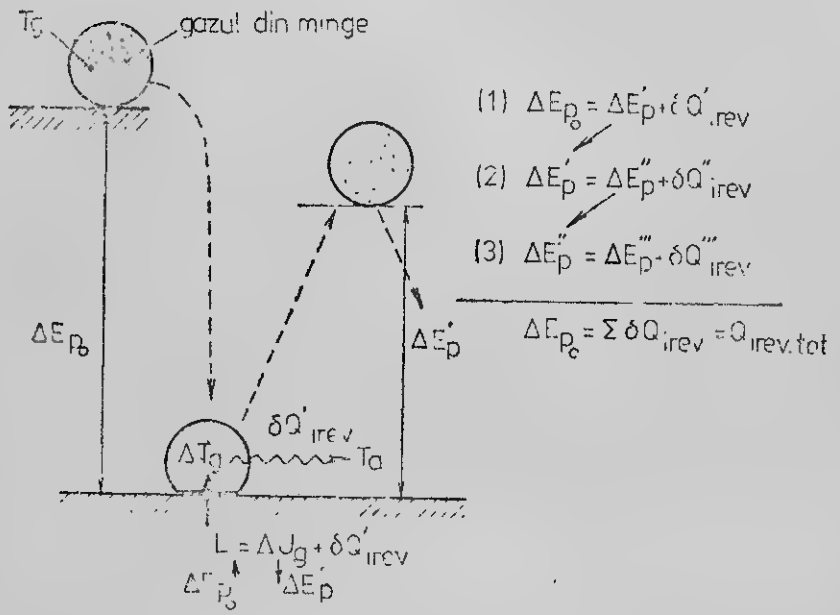



Fig. 2

din minge) $T_g$ către mediul ambiant (aerul atmosferic și podeaua) $T_a$. Ca și în cazul răcirii Soarelui, *mingea tinde să se răcească de la sine*. Asta înseamnă că o parte din energia potențială inițială $\Delta E_p$ se pierde din sistem sub formă de căldură $\delta Q_{irev}$ și deci $\Delta E_p = \Delta E'_p + \delta Q_{irev}$. Povestea se repetă pînă cînd, după $n$ ciocniri întreaga energie potențială inițială s-a disipat în mediul ambiant sub formă de căldură. Bine, ne-ați convins; de la sine mingea nu ajunge în starea inițială, dar ce mă împiedică să mă aplec, să o apuc cu degetele, să mă ridic, să întind mîna și să o plasez din nou la înălțimea $h_0$? Deci am reușit, nu de la sine, dar cu ajutorul omului. Nu a mers cu Soarele, dar cu mingea



se poate, ar zice optimistul. Eroare! Cea mai mare eroare! Cea mai frecventă eroare! Cel mai adesea se uită că *procesul trebuie inversat fără a lăsa nici un alt fel de modificări în mediul ambiant*. Ori noi ce-am făcut? Am încălzit mediul ambiant dîndu-i căldura $\Sigma \delta Q_{irev}$. În plus, dacă te apleci, apuci, te ridici etc., consumi energie internă din tine (care își are originea în alimente, alimente ce își au originea în fotosinteză, iar fotosinteza funcționează cu radiație solară). Deci am folosit Soarele ca să ridic mingea și am încălzit mediul ambiant. Două procese care nu au putut fi reversate. Pentru a reversa complet procesul ar trebui „să adunăm" căldura $\Sigma \delta Q_{irev}$ disipată în mediul ambiant, să „o dăm înapoi mingii" (cum?) care să o transforme instantaneu în lucru mecanic de deformare (de expansiune) și ca urmare mingea „să sară" în sus la locul ei inițial. Ehei, dacă toate astea ar fi posibile . . . ! Din nou concluzia este: *căderea mingii cu ciocnire de podea este un proces ireversibil, deoarece o parte din energia potențială se transformă în mod irevocabil (ireversibil) în căldură cedată mediului ambiant*. Deci mingea nu poate fi readusă la loc așa încît mediul ambiant să rămînă neschimbat.

S-a dobîndit, astfel, cea mai importantă concluzie care ne este permanent necesară în analiza tuturor exemplelor care urmează. Reversarea, inversarea procesului trebuie făcută astfel încît nu numai sistemul în discuție (mingea în raport cu podeaua) să se afle în starea inițială, dar și tot restul Universului.

nea de entropie căreia îi este de fapt dedicată această broșură este strîns legată de noțiunea de căldură, trebuie să acordăm o atenție deosebită acestui concept.

În fig. 4 s-au reprezentat cele trei etape ale unui experiment calorimetric. În faza (a) se încălzește corpul de masă $m_2$ pînă la temperatura $t_2 > t_1 = t_{ambiant}$. În fig. 4 *b* tocmai s-a introdus în vasul calorimetric (care conține $m_1$ Kg apă) corpul încălzit și se urmărește variația temperaturii pe termometrul $T$. Oricine știe ce se va întîmpla: căldura trece de la sine de pe corpul cald de masă $m_2$ către corpul rece — apa din calorimetru. Temperatura apei va crește, iar cea a corpului va scădea pînă cînd se va atinge o temperatură finală $t_1 \leqslant t_f < t_2$. Cu aceste elemente se scrie ecuația calorimetrică (prin definiție; stabilită mult înaintea descoperirii legii conservării energiei — principiul I):

$$Q = m_1 c_1 (t_f - t_1) = m_2 c_2 (t_2 - t_f). \qquad (1)$$

Prin definiție: mărimea $Q$ este numită *căldură* și se măsoară în calorii sau kilocalorii; mărimea $c_1$, respectiv $c_2$ se numește *căldură specifică* și depinde de natura corpului. Unitățile lui $c$ rezultă din relația (1) și anume [cal/gram·grad] sau [kcal/gram·grad]. Prin modul inițial convențional, de alegere a unității de căldură — caloria, cu referire la apă (deoarece aceasta se folosește în calorimetru) — căldura specifică a apei este aproximativ egală cu 1 [cal/gram·grad]. Anume caloria s-a definit: cantitatea de căldură necesară unui gram de apă pentru a-și modifica temperatura cu un grad, între 19,5 și 20,5°C. Evident, în acest interval de temperatură, căldura specifică a apei va fi riguros egală cu unitatea, dar nimic nu garantează aprioric (înainte de a experimenta) că această mărime va fi constantă în raport cu temperatura. Într-adevăr, se constată că toate corpurile acuză



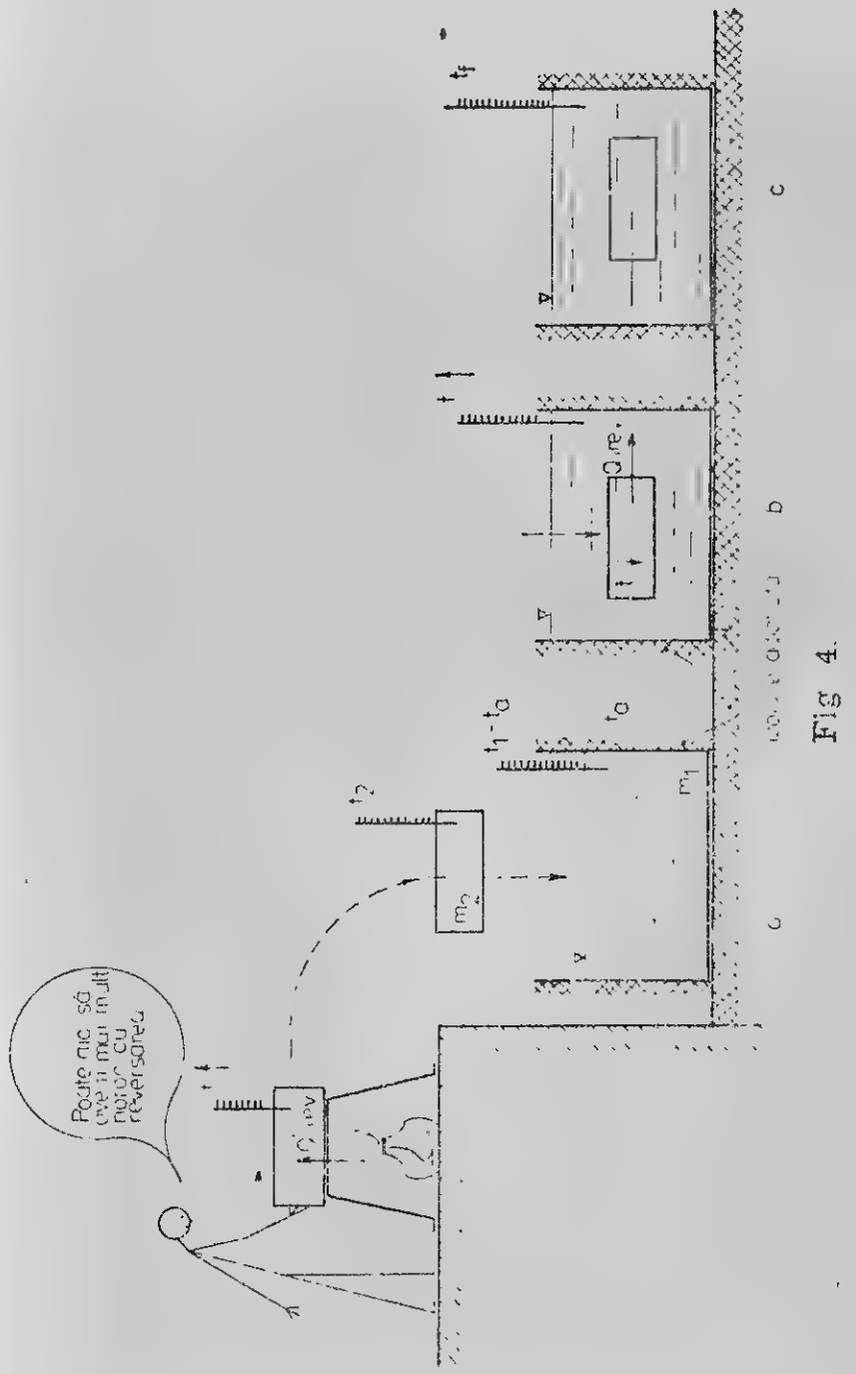



Fig. 4.

o variație mai mare sau mai mică a căldurii lor specifice cu temperatura. În acest sens, neglijînd această variație s-a spus mai sus referitor la căldura specifică a apei că este aproximativ egală cu unitatea (în sistemul MKfS — despre care discutăm aici din motive istorice). Odată cu trecerea la sistemul internațional de unități (SI) s-a abandonat această unitate (caloria) și s-a adoptat, atît pentru căldură cît și pentru orice altă formă de energie, o aceeași unitate numită „joule" în cinstea savantului englez Prescot Joule, renumit pentru *experimentul calorimetric* de stabilire a *echivalentului caloric al lucrului mecanic.*

Nu ne interesează, însă, în momentul de față istoricul unităților de măsură, ci numai modul de definire a noțiunilor de *căldură* și *căldură specifică,* precum și analizarea experimentului din fig. 4 din punctul de vedere al ireversibilității. Ce ar însemna oare ca procesul din fig. 4 să fie reversat? Ar trebui ca după un anumit timp, de la sine, bucata de corp solid de masă $m_2$ să înceapă să se încălzească (să-i crească temperatura), în timp ce apa se va răci (i se va micșora temperatura), revenind ambele la temperaturile inițiale; apoi s-ar scoate repede corpul $m_2$ afară. Aceasta pare pentru oricine un lucru ce nu se poate întîmpla „de la sine". Poate „cu ajutorul nostru" ..., ar putea sugera neînduplecatul adept al reversibilității. Să ne gîndim, ce ar trebui să facem pentru a reface starea inițială?

În fig. 5 se sugerează două etape: scoaterea izolației și în consecință, apa se răcește, cedînd căldura $Q''_{ir\,e}$ mediului ambiant; iar „ambițiosul cercetător" scoate bucata $m_2$ din calorimetru și o pune la locul ei inițial, deasupra flăcării, pentru a se încălzi la temperatura $t_2$ — inițială. Vedeți, ar spune cercetătorul amintit, pînă la urmă am reușit să aducem sistemul (atît corpul $m_2$ cît



și calorimetrul $m_1$) în starea inițială, deci procesul s-a reversat. Din nou, iluzii deșarte ... E adevărat, ca și în cazul cu mingea (v. fig. 1) și corpul $m_2$ și calorimetrul $m_1$ au temperaturile inițiale respectiv $t_2$ și $t_1$, dar oare nu s-a schimbat nimic prin tot acest proces (începînd cu

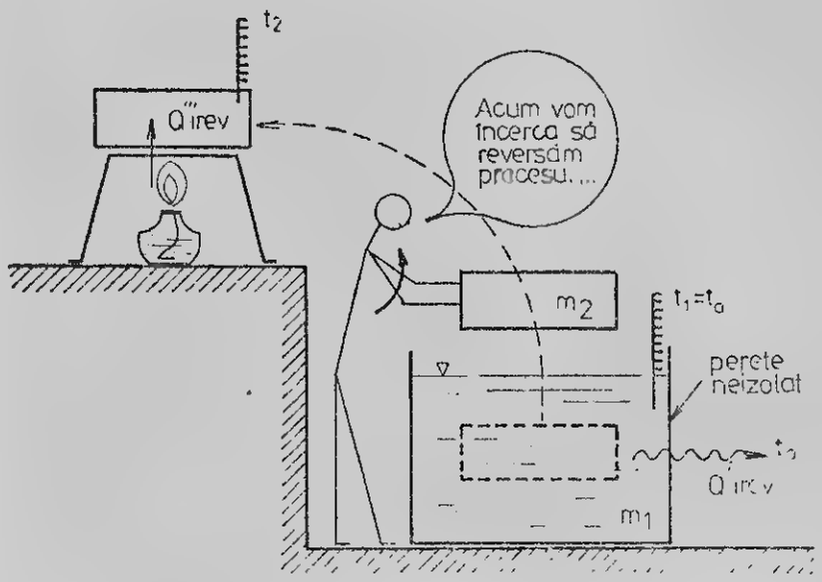



Fig. 5.

fig. 4 *a, b, c* pînă în fig. 5) în mediul ambiant sau „restul universului"? Evident, ne dăm seama că mediul ambiant s-a încălzit cu $Q''_{irev}$ ($Q''_{irev} = m_1 c_1 (t_f - t_1)$) și, în plus, a mai trebuit să se consume, de la spirtieră, căldura ireversibilă $Q'''_{irev} = m_2 c_2 (t_2 - t_f)$, adică să se consume o anumită cantitate de spirt. Pentru a reface, într-adevăr, starea inițială ar trebui „să-l strîngem" pe $Q''_{irev}$ din mediul ambiant și să-l cedăm spirtierei, care printr-un „fenomen miraculos", luînd bioxid de carbon și vapori de apă din aer, să refacă spirtul ars pentru degajarea lui $Q'''_{irev}$. Se observă cu ușurință că $Q''_{irev} =$

$Q'''_{irev}$ , dar această egalitate nu ne garantează cu nimic faptul că cineva ar putea realiza vreodată performanța cu „refacerea spirtului" din spirtieră cu ajutorul căldurii „strînse" din mediul ambiant. Concluzia, la fel de „tristă" ca și în celelalte cazuri studiate anterior, este că ... Dar stați! De ce ați mai amestecat și povestea cu spirtiera? Ea nu este absolut necesară. Ați complicat lucrurile intenționat, doar ca să nu ne dăm seama că de fapt se poate ..., ar putea obiecta amicul nostru perseverent. De ce nu vă gîndiți la ceva mai simplu pentru reversare? De exemplu ceva ca în fig. 6. Nu mai aprin-

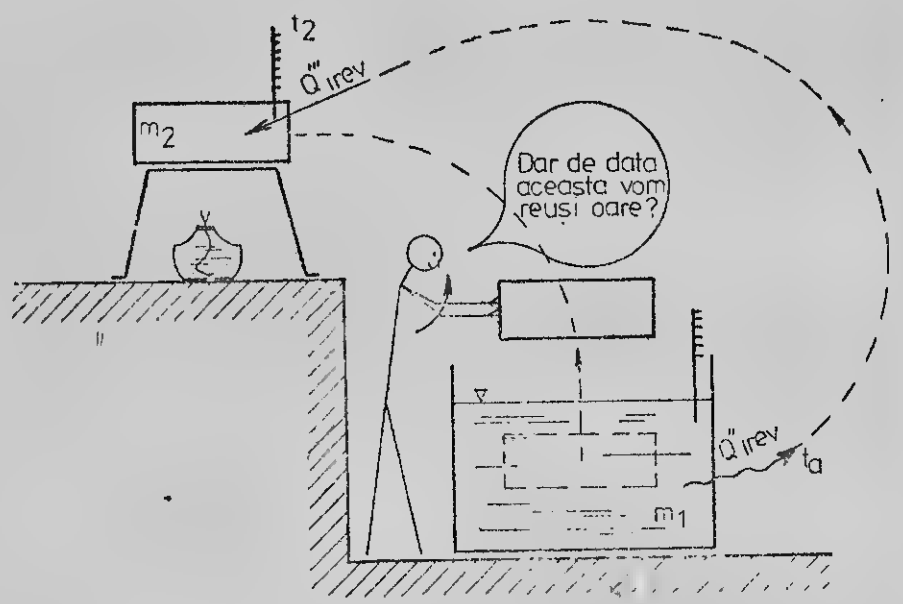



Fig. 6.

deți spirtiera și folosiți căldura $Q''_{irev}$ , care ați spus că este egală cu $Q'''_{irev}$ , pentru a încălzi corpul $m_2$ de la temperatura $t_f$ la temperatura $t_2$; în acest caz, nu se încălzește nici mediul ambiant și nici nu se consumă spirt. Vedeți că se poate... Din păcate, din nou eșec.



Cititorul cu siguranță că și-a dat seama că în baza principiului — *căldura trece de la sine numai de pe corpul cald pe cel rece* — (care este de fapt formularea dată de Clausius principiului II al termodinamicii) $Q''_{irev}$ nu poate fi folosit „în calitate" de $Q'''_{irev}$ , deoarece $t_2 > t_a$ și s-ar ajunge din nou la argumentația de la început, prin care apa nu poate ceda de la sine căldură corpului $m_2$, după ce ambele, atît apa cît și corpul $m_2$, au atins temperatura finală de *echilibru termic* $t_f$.

Prin urmare, schimbul de căldură din calorimetru este ireversibil. Ca atare, și *căldura definită calorimetric* prin relația (1) poate fi numită *căldură ireversibilă*, pentru a o distinge de ceea ce se va numi ulterior *căldură reversibilă*. În timp ce *căldura ireversibilă* definită astfel este un concept care apare într-un proces real (procesul din calorimetru) oricînd la îndemîna oricui, noțiunea de *căldură reversibilă*, de care este direct legată *entropia*, este un concept ideal și mult mai complicat decît cel de *căldură ireversibilă*. Nu este, însă, momentul să se introducă conceptul de *căldură reversibilă*. Nu sîntem încă pregătiți suficient pentru acest efort conceptual. Vom continua încă cu exemple de procese reale ireversibile.

Anume, vom studia două exemple de procese ireversibile: *pendulul termodinamic izoterm și pendulul termodinamic adiabat*, procese cu care ne vom ocupa în capitolul care urmează.

## 3. PENDULE TERMODINAMICE. ANALOGIE CU PENDULUL MECANIC CU RESORT SPIRAL

*„Ne apropiem de procesele termodinamice reversibile ...“*

Să considerăm cele două sisteme din fig. 7; în stînga, un pendul mecanic cu resort spiral, în dreapta, un pendul termodinamic cu piston și gaz închis într-un cilindru. În starea inițială (1), atît pendulul mecanic cît și cel termodinamic se află în echilibru mecanic în poziția precizată prin cota $h_1$. La un moment dat, se deplasează greutatea $G$ pe orizontală și se depune pe talerul fiecărui pendul. Intuiția (pe care o avem din viața cotidiană și din cunoștințele de fizică dobîndite anterior) ne sugerează că modul de evoluție a celor două sisteme ar fi similar cu ceea ce se întîmplă cu mingea din exemplul 2.2. și anume, după cîteva oscilații în sus și în jos a celor două pendule, ele se vor opri într-o poziție de echilibru mecanic, echilibru determinat de egalitatea forțelor ce acționează în sistemele respective. Numărul de oscilații și poziția finală vor depinde de particularitățile specifice fiecărui sistem. Astfel că ne putem aștepta ca diagramele care reprezintă variația spațiului în timp $x=f(\tau)$ să difere în cele două cazuri și în plus, cota finală $x=h_2$ de asemenea să fie diferite: $h_{2m}$ — cota finală pentru pendulul mecanic; $h_{2t}$ — cota finală pentru pendulul termodinamic.



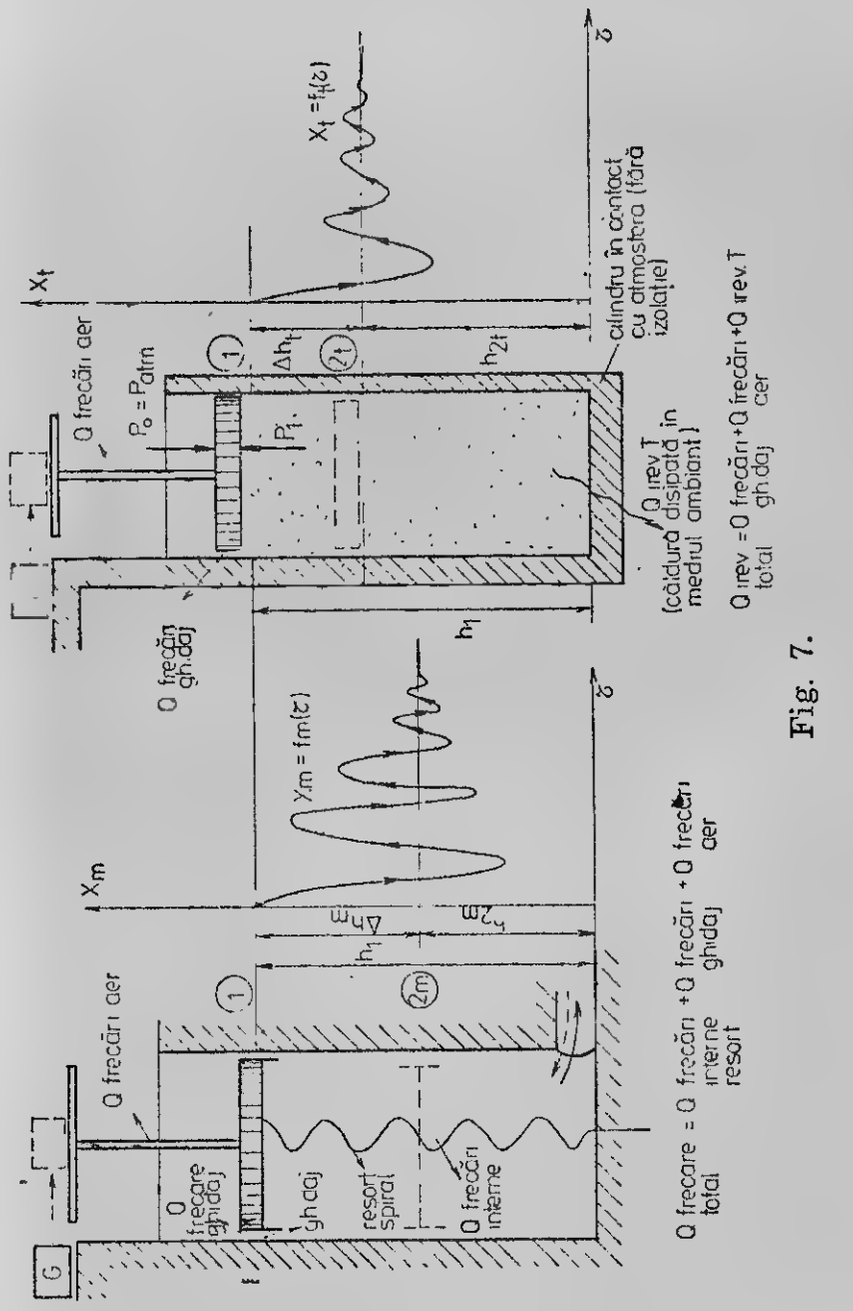

Q frecări aer
Q frecări ghidaj
Q frecare ghidaj
Q frecare = Q frecări + Q frecări + Q frecări
total ghidaj aer
Q frecare = Q frecări + Q frecări + Q frecări
total interne ghidaj aer
resort spiral
Q frecări interne
Q rev = Q frecări + Q frecări + Q rev T
total ghidaj aer
Q rev T
(căldura disipată în mediul ambiant)
cilindru în contact cu atmosfera (fără izolație)

Fig. 7.

## 3.1. ANALIZA ENERGETICĂ A COMPORTĂRII PENDULULUI MECANIC

Pentru pendulul mecanic care evoluează în sensul comprimării, se poate scrie legea conservării energiei (principiul I) după cum urmează:

$$L_{cpr.}=\Delta U_{intern}+Q_f^{cpr.},$$

în care: $L_{cpr.}$ — lucrul mecanic efectuat de forțele externe care acționează asupra pendulului $(G+G_p)$; $\Delta U_{intern}$ — variația energiei interne acumulată în resort sub formă de energie potențială de deformare elastică (în contra forței din resort $F=-Kx$ care se presupune proporțională cu deplasarea $x$); $Q_f^{cpr.}$ — căldura cedată mediului ambiant datorită frecărilor interne din resort, frecărilor cu aerul și frecărilor din ghidaje. Ecuația de mai sus este scrisă între starea inițială (1) și starea finală $2m$, adică după ce oscilațiile s-au amortizat, astfel că termenul corespunzător variației energiei cinetice fiind zero nu s-a mai scris. Lucrul mecanic efectuat de forțele externe este egal, pe de altă parte, cu variația energiei potențiale a greutăților respective:

$$L_{cpr.}=\Delta E_p=(G+G_p)\cdot\Delta h_m=(G+G_p)\cdot(h_1-h_{2m}).$$

Variația energiei interne a resortului

$$\Delta U_{intern}=\int_{x_1}^{x_2}F\cdot dx=-\int_{x_1}^{x_2}Kx\cdot dx=K(x_1^2-x_2^2)/2=$$

$$=K\frac{x_1-x_2}{2}(x_1+x_2)=K\frac{\Delta h_m}{2}(x_1+x_2)$$

Ținînd cont de faptul că în starea inițială și finală există echilibru de forțe se poate scrie: $G_p=Kx_1$; $G_p+G=Kx_2$. Cu acestea, obținem: $\Delta U_{intern}=(G_p+G/2)\cdot\Delta h_m$. Ecuația de bilanț energetic se va scrie în final:

$$(G+G_p)\cdot\Delta h_m=(G_p+G/2)\cdot\Delta h_m+Q_f^{cpr.},$$

de unde rezultă:

$$Q_f^{cpr.}=\frac{G}{2}\cdot\Delta h_m.$$



La destindere, dînd greutatea $G$ jos de pe taler, printr-o deplasare pe orizontală (în poziția $x_2=h_{2m}$), energia potențială internă acumulată de resort $\left(\frac{G}{2}+G_p\right)\cdot\Delta h$ „se eliberează" ridicînd pistonul pînă la cota inițială. Dar surplusul $G\cdot\Delta h/2$ se transformă în energie cinetică, astfel că pistonul capătă viteză și se duce mai departe de $h_1$. Apar oscilații ca și la comprimare care prin frecare se amortizează treptat, astfel că în final (după oprire) se poate scrie ecuația de bilanț energetic: $\Delta U_{intern}=\left(\frac{G}{2}+G_p\right)\cdot\Delta h_m=\Delta E_{p,\,Gp}+Q_f^{dest.}=G_p\cdot\Delta h_m+Q_f^{dest.}$. În concluzie rezultă că pentru procesul de destindere: $Q_f^{dest.}=G\cdot\Delta h_m/2$, iar pentru procesul ciclic total (comprimare — destindere): $Q_f^{total}=Q_f^{cpr.}+Q_f^{dest.}=G\cdot\Delta h_m=\Delta E_{pot.}^{pierdut}$.

Concluzia la care s-a ajuns aici este extrem de importantă, deoarece o vom regăsi într-o formă similară (deși nu chiar identică) și la pendulul termodinamic izoterm. Anume, întreaga variație de energie potențială $\Delta E_{pot.}^{pierdut}=G\cdot\Delta h_m$ se cheltuiește numai pentru a încălzi mediul ambiant cu cantitatea de căldură rezultată din frecări $Q_f^{total}$. În fig. 8 se ilustrează într-o dia-

gramă $F/x$, procesul ciclic de comprimare — destindere 1—2—1, indicîndu-se totodată semnificația grafică corespunzătoare diverselor mărimi.

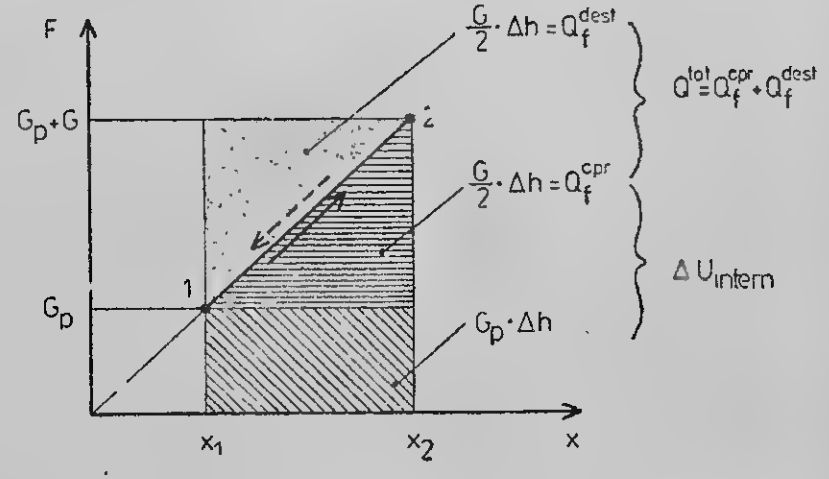



Fig. 8.

## 3.2. ANALIZA ENERGETICĂ A EVOLUȚIEI PENDULULUI TERMODINAMIC

În cazul pendulului termodinamic, situația este ceva mai complicată, deși există o oarecare analogie cu cel mecanic. De fapt, riguros vorbind, și pendulul mecanic real este tot termodinamic doar că în loc de gaz — ca element elastic — se folosește o rețea cristalină solidă — resortul din oțel. Dar în timp ce resortul îl putem ține în mînă, îl putem trage și împinge, cu gazul „e mai greu" să se efectueze asemenea operații; de aceea, probabil, exemplul cu arcul ne pare mai intuitiv, iar cel cu gazul mai abstract. Vom vedea imediat că în cazul pendulului termodinamic există și alte particularități care fac ca înțelegerea funcționării lui să fie mai



dificilă. Fără a ajunge la înțelegerea acestor particularități nu putem să pătrundem „tainele" entropiei și în general ale termodinamicii. Deci atenție sporită! !

Începem acest studiu cu un caz care este mai apropiat de realitate, și anume cu *pendulul termodinamic izoterm,* adică un sistem termodinamic ca cel din fig. 7*b,* la care considerăm că cilindrul metalic (sau din orice material) se află în contact cu mediul ambiant la temperatura $T_a$ (deci fără a fi izolat). Acest pendul termodinamic izoterm nu este singurul pendul termodinamic pe care îl putem construi sau concepe. Faptul că, folosind același gaz, același cilindru și același piston, putem construi cel puțin două (de fapt sînt o infinitate) pendule termodinamice, ne face să ne gîndim foarte serios la diferența între pendulul mecanic (fig. 7*a*) și cele termodinamic.

Să ne imaginăm cel de al doilea pendul termodinamic ca fiind exact același ca în fig. 7*b,* dar la care în jurul cilindrului s-a atașat o *izolație perfectă,* prin care nu poate trece căldura, izolație numită *adiabată.* Se constată că, *pendulul adiabat* este mai abstract decît cel izoterm, deoarece s-a făcut apel la o izolație perfectă care evident în realitate nu există. În acest caz, sistemul se numește *izolat adiabat,* procesul va fi de comprimare sau destindere adiabată, iar pendulul se va numi și el adiabat.

Se pot pune cel puțin două întrebări. Vor evolua la fel sau diferit cele două pendule termodinamice (izoterm și adiabat)? În cazul în care vor evolua diferit, care din ele este „mai apropiat" de cel mecanic? Și în ce sens? Răspunzînd la aceste întrebări, se va scoate în evidență tocmai particularitățile distinctive ale pendulului termodinamic față de cel mecanic.

Ca și în cazul pendulului mecanic, la pendulul termodinamic izoterm, după punerea greutății $G$ pe taler, ansamblul greutate, taler, piston va oscila în sus și în jos, un anumit timp, la fiecare oscilație amplitudinea micșorîndu-se pînă cînd în final se va opri. Din punct de vedere energetic, analiza nu va fi la fel de simplă ca în cazul pendulului mecanic.

### 3.2.1. Analiza energetică a comportării pendulului termodinamic izoterm

Conform cu principiul I (legea conservării energiei) se poate scrie pentru pendulul termodinamic izoterm, în urma procesului de comprimare, următoarea ecuație de bilanț energetic (la nivelul pistonului):

$$(G+G_p)\cdot\Delta h_T + p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T = L_{gaz}^{cpr}, \qquad (3.1)$$

adică variația energiei potențiale a greutății $G$ pusă pe taler și a greutății pistonului $(G+G_p)\cdot\Delta h_T$ plus lucrul mecanic efectuat de aerul atmosferic la presiunea $p_{atm}$, va fi egal cu lucrul mecanic efectuat asupra gazului $L_{gaz}^{cpr}$. (fig. 9, *a*).

Privind, acum, problema din punctul de vedere al gazului se poate scrie:

$$|L_{gaz}^{cpr}| = |\Delta U_{gaz}^{cpr}| + |Q_{sch}^{cpr}| + |Q_f^{cpr}|, \qquad (3.2)$$

adică: lucrul mecanic primit de gaz la comprimare $|L_{gaz}^{cpr}|$ este egal cu variația de energie internă a gazului $|\Delta U_{gaz}^{cpr}|$ plus căldura schimbată cu mediul ambiant $|Q_{sch}^{cpr}|$, datorită tendinței de creștere a temperaturii, în urma comprimării gazului, plus căldura provenită prin frecări



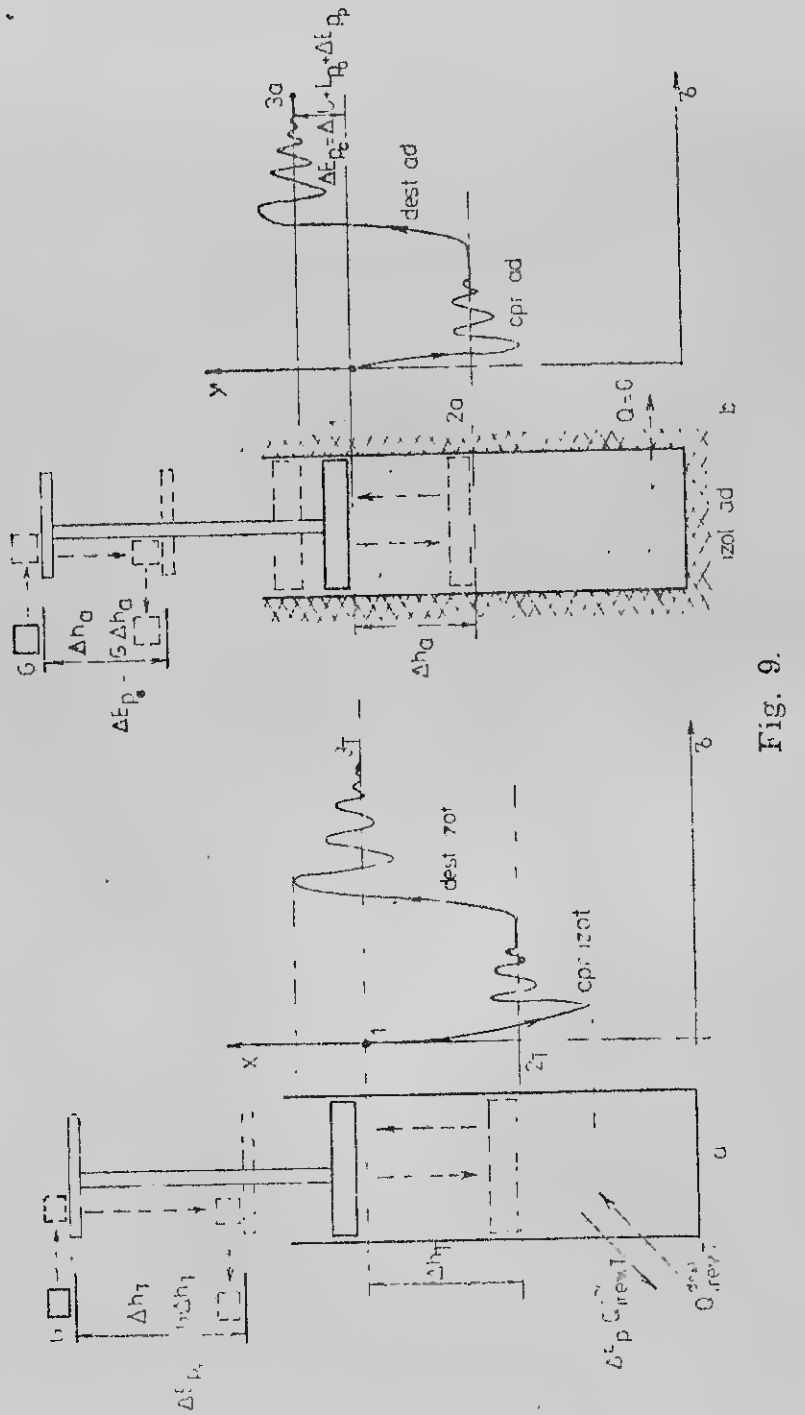



Fig. 9.

$|Q_f^{cpr}|$. Pentru a nu complica discuția, au fost luate aceste mărimi în valoare absolută.

Combinînd cele două ecuații de mai sus, rezultă:

$$(G+G_p)\cdot\Delta h_T+p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T=|m_g\cdot c_V\cdot\Delta T_{gaz}|+ \\ +|Q_{sch}^{cpr}|+|Q_f^{cpr}| \qquad (3.3)$$

unde termenul corespunzător energiei interne a gazului $\Delta U_{gaz}^{cpr}$ s-a exprimat funcție de masa gazului $m_g$, căldura specifică la volum constant $c_V$ și variația de temperatură a gazului $\Delta T_{gaz}$ ($\Delta U_{gaz}^{cpr}=m_g\cdot c_V\cdot\Delta T_{gaz}$).

Deoarece s-a presupus că sistemul este în contact cu mediul ambiant, rezultă că deși pe parcurs există un $\Delta T$ finit (între gaz și mediul ambiant) care generează un schimb de căldură, în final, după cele cîteva oscilații amortizate, temperatura gazului devine egală cu cea a mediului ambiant $T_a$ care era egală cu temperatura inițială a gazului $T_1$ și deci $\Delta T_{gaz}=0$. Deci, $\Delta U_{gaz}^{cpr}=0$ și se obține:

$$|(G+G_p)\cdot\Delta h_T^{cpr}|+|p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T^{cpr}|=|Q_{sch}^{cpr}|+|Q_f^{cpr}|= \\ =|Q_{cpr}|. \qquad (3.4)$$

Ce se va întîmpla, dacă odată oprit pendulul în starea $2_T$, greutatea $G$ se trece pe orizontală, pe un taler la acest nivel $h_{2T}$? Gazul se va destinde, pistonul se va ridica în sus, va efectua cîteva oscilații și ... revine oare la poziția inițială? Răspunsul la această întrebare se obține analizînd procesul de destindere, tot din punct de vedere energetic:

$$|L_{gaz}^{dest}|=|\Delta E_{p,G_p}|+|p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T^{dest}|+|Q_f^{dest}|, \qquad (3.5)$$

adică: lucrul mecanic efectuat de gaz asupra pistonului la destindere $L_{gaz}^{dest}$ se consumă pentru variația energiei



potențiale a acestuia $\Delta E_{p,G_p}$, plus pentru efectuarea unui lucru mecanic asupra atmosferei (contra presiunii atmosferice $p_{atm}$) și pentru învingerea forțelor de frecare care determină apariția unei călduri de frecare $Q_{sch}^{dest}$.

Deoarece și pentru destindere se poate scrie ecuația (3.2):

$$|L_{gaz}^{dest}|=|\Delta U_{gaz}^{dest}|+|Q_{sch}^{dest}| \qquad (3.6)$$

și ținînd cont că procesul este izoterm, deși în timpul oscilațiilor apare o diferență de temperatură între gaz și mediul ambiant, pînă la urmă temperatura se uniformizează și devine egală cu $T_a$. Astfel, $\Delta T_{gaz}^{dest}=0$, și deci $\Delta U_{gaz}^{dest}=0$. Din relația (3.6) se obține $|L_{gaz}^{dest}|=|Q_{sch}^{dest}|$, relație care introdusă în (3.5), conduce la:

$$|Q_{sch}^{dest}|=|G_p\cdot\Delta h_T^{dest}|+|P_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T^{dest}|+|Q_f^{dest}|. \qquad (3.7)$$

Din (3.7) se obține:

$$|Q_{dest}|=|Q_{sch}^{dest}|-|Q_f^{dest}|=|G_p\cdot\Delta h_T^{dest}|+|p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_T^{dest}| \qquad (3.8)$$

Comparînd (3.4) cu (3.8), se constată că $|Q_{cpr}|>|Q_{dest}|$, iar diferența lor va fi o *cantitate de căldură rămasă în mediul ambiant,* după terminarea procesului de comprimare — destindere:

$$|Q_{cpr}|-|Q_{dest}|=|G\cdot\Delta h_T^{cpr}|+G_p(|\Delta h_T^{cpr}|-|\Delta h_T^{dest}|)+ \\ p_{atm}\cdot A\cdot(|\Delta h_T^{cpr}|-|\Delta h_T^{dest}|). \qquad (3.9)$$

Relația (3.9) permite să se facă următorul comentariu. Dacă există frecare între piston și cilindru, atunci nimeni nu ne poate garanta că $|\Delta h_T^{cpr}|=|\Delta h_T^{dest}|$, deoarece pistonul la destindere se poate opri fie mai sus de nivelul $h_1$, fie mai jos, depinzînd de valoarea efectivă a forței de frecare și de alți parametri ai sistemului care

determină mișcarea oscilatorie amortizată. În acest caz, se poate conchide că nici măcar gazul nu a fost adus în starea inițială. Dacă însă frecarea piston — cilindru se „desființează" (printr-o ungere perfectă, dar totodată și perfect etanșă!? — evident abstracțiuni), atunci $|\Delta h_T^{cpr}| = |\Delta h_T^{dest}| = |\Delta h_T|$, chiar dacă va exista frecare între tije și taler cu aerul atmosferic. În această situație relația (3.9) devine:

$$|Q_{irev.T}^{MA}| = |Q_{cpr}| - |Q_{d\text{-}st}| = G \cdot \Delta h_T, \qquad (3.10)$$

ceea ce înseamnă că procesul comprimare — destindere, deși este cu frecare (cu aerul), se desfășoară cu revenirea gazului la starea inițială, deci ciclic. Ca urmare a acestui *proces ciclic izoterm* (monoterm) se consumă energia potențială $G \cdot \Delta h_T$ și se încălzește mediul ambiant cu căldura $|Q_{irev.T}^{MA}|$. Deoarece această căldură nu se mai poate „culege" și folosi pentru a ridica greutatea $G$ la poziția sa inițială (1), evident *procesul pe ansamblu este ireversibil*. De remarcat că situația seamănă cu cea de la pendulul mecanic, unde $\Delta E_p = G \cdot \Delta h_m = Q_f^{total}$; totuși există o deosebire esențială între ele. Și anume, $Q_{irev.T}^{MA}$ nu provine în întregime din frecare ca și $Q_f^{total}$. Numai o parte din $Q_{irev.T}^{MA}$ are la origine frecarea care de fapt fiind numai cu aerul este foarte mică. Această deosebire nu este deloc de neglijat, ea ne va conduce la a sesiza diferența foarte importantă ce există între fenomenele mecanice și cele termodinamice.

Descrierea procesului din pendulul termodinamic izoterm se poate face sintetic prin următorul lanț cauzal:

$$Dez.\ F_p \longrightarrow L_{piston} \longrightarrow \Delta E_{cin.\ piston} \longrightarrow \Delta W_{piston} \longrightarrow \Delta E_{cin.\ molec.\ gaz} \longrightarrow \Delta U_{gaz} \longrightarrow \Delta T_{gaz} \longrightarrow Q_{cpr.\ T}.$$



În cuvinte, aceasta se citește astfel: dezechilibrul forțelor care acționează asupra pistonului $Dez.\ F_p$ generează un lucru mecanic asupra pistonului $L_{piston}$, acesta determină creșterea energiei cinetice a pistonului $\Delta E_{cin.\ piston}$ care conduce la creșterea vitezei pistonului $\Delta W_{piston}$, creștere ce determină o interacțiune cu viteză finită a pistonului cu moleculele gazului, ducînd la creșterea energiei cinetice a moleculelor ciocnite de piston, $\Delta E_{cin.\ molec.\ gaz}$; acest surplus de energie cinetică a moleculelor se redistribuie prin ciocniri cu alte molecule, ducînd la creșterea energiei interne a gazului în ansamblu $\Delta U_{gaz}$; creșterea energiei interne se soldează cu o creștere a temperaturii gazului $\Delta T_{gaz}$ ceea ce duce la apariția unei interacțiuni termice între gaz și mediul ambiant; interacțiunea termică are ca efect cedarea de căldură către mediul ambiant $Q_{cpr.\ T}$. La destinderea izotermă care apare cînd greutatea $G$ este dată jos de pe taler, prin deplasarea sa pe orizontală (în poziția $2_T$ — fig. 9*a*), lanțul cauzal este similar cu cel de sus, cu deosebirea că, de data aceasta, moleculele gazului sînt cele care acționează asupra pistonului cedînd din energia lor, ceea ce face ca energia internă a gazului să scadă, deci și temperatura se va scădea sub valoarea lui $T_{ambiant}$ ceea ce va determina un schimb de căldură orientat în sens invers, de la mediul ambiant către gaz, $Q_{dest,\ T}$. La sfîrșitul acestui ciclu izoterm (monoterm — schimb de căldură cu o singură sursă, mediul ambiant de temperatură $T_{ambiant}$), s-a văzut că se poate scrie relația (3.10):

$$|Q_{cpr.\ T}| - |Q_{dest.\ T}| = |Q_{irev.T}^{MA}| = \Delta E_{p,\ T} = G \cdot \Delta h_T, \qquad (3.11)$$

adică variația energiei potențiale a greutății $G \cdot \Delta h_T$ este egală cu căldura „rămasă" în final în mediul ambiant

$|Q^{MA}_{irev,T}|$. Cuvîntul „rămasă" este între ghilimele deoarece terminologia, deşi tradiţională, nu este corectă, căci această căldură se acumulează în mediul ambiant sub formă de energie internă a mediului ambiant.

Dacă în acest stadiu al analizei cineva şi-ar pune întrebarea: în ce constă de fapt ireversibilitatea procesului izoterm descris şi „cît de mare este ireversibilitatea"? — credem că cititorul poate răspunde singur. Ireversibilitatea constă în faptul că, deşi gazul a fost readus în starea sa iniţială, a rămas o *modificare în restul universului* concretizată în *pierderea de energie potenţială* $\Delta E_{p,\,T}$ (indicele $T$ înseamnă pendul izoterm) şi *încălzirea mediului ambiant* $Q^{MA}_{irev,T}=\Delta U^{MA}_{irev,T}$. Tocmai cu aceste *„efecte remanente"* s-ar putea caracteriza *gradul de ireversibilitate a procesului ciclic respectiv*, adică s-ar putea adopta ca *măsură a ireversibilităţii* una din următoarele mărimi care sînt egale între ele:

$$\Delta E_{p,\,T}=G\cdot\Delta h_T=Q^{MA}_{irev,T}=\Delta U^{MA}_{irev,T} \qquad (3.12)$$

Dintre aceste mărimi, singura care se poate determina experimental este $\Delta E_{p,\,T}$, prin măsurarea lui $\Delta h_T$ şi cîntărirea lui $G$. Din motive lesne de înţeles, $Q^{MA}_{irev,T}$ şi $\Delta U^{MA}_{irev,T}$ nu pot fi măsurate.

Este de reţinut următoarea idee extrem de importantă — *am reuşit să apreciem cantitativ ireversibilitatea unui proces termodinamic cu ajutorul unei mărimi mecanice: variaţia de energie potenţială a unei greutăţi $G$ în cîmpul de gravitaţie al pămîntului.* În această observaţie sînt esenţiale două lucruri:

— programul (sugerat de Lord Kelvin prin motoul de la paragraful 1.3.) de „reducere" a fenomenelor termice la cele mecanice a fost îndeplinit, cel puţin pentru acest proces particular — *izoterma ireversibilă,*



în sensul că o proprietate a fenomenelor termice — *ireversibilitatea* — poate fi apreciată printr-o mărime mecanică (variaţia energiei potenţiale a lui $G$);

— această măsură a ireversibilităţii se poate fie determina experimental (măsurînd $\Delta h_T$ şi $G$), fie calcula, dacă se cunoaşte valoarea lui $G$ şi ecuaţia procesului izoterm (legea Boyle-Mariotte), $pV$=const. Scriind această lege între starea iniţială şi finală (după comprimare) $p_1V_1=p_2V_2$, rezultă $V_2=p_1V_1/p_2$. Dar $p_2$ este determinat în poziţia de echilibru (după oscilaţiile amortizate de la comprimare prin relaţia de echilibru a forţelor ce acţionează asupra pistonului: $p_2=p_{atm}+(G_p+G)/A$. Deci $V_2=p_1V_1/[p_{atm}+(G_p+G)/A]$. Dar $p_1=(p_{atm}+G_p/A)$ şi deci $V_2=V_1\,\frac{p_{atm}+G_p/A}{p_{atm}+(G_p+G)/A}$, iar $\Delta h=\Delta V/A=$

$$=(V_1-V_2)/A=(V_1/A)\left[1-\frac{p_{atm}+G_p/A}{p_{atm}+(G_p+G)/A}\right]=$$

$$=h_1\,\frac{G/A}{p_{atm}+(G_p+G)/A}=h_1\,\frac{G}{p_{atm}A+G_p+G},$$ iar variaţia energiei potenţiale va fi:

$$\Delta E_{p,\,T}=G\cdot\Delta h=G\cdot h_1\,\frac{G}{p_{atm}A+G_p+G}. \qquad (3.13)$$

Acest exemplu simplu ne va ajuta în legătură cu încercarea noastră de demitizare a conceptului de *entropie* cît şi a conceptului de *sursă de entropie.*

Pot fi anticipate următoarele două idei:

— *Dacă variaţia de entropie în procesele termodinamice ireversibile ar fi proporţională tocmai cu „pierderea" de energie potenţială* $\Delta E_p$, ar mai prezenta acest concept vreun „mister" inaccesibil pentru cel care a urmărit analiza de mai sus? Îndrăznim să sperăm că nu!

— Dacă am repeta continuu procesul ciclic ireversibil descris mai sus cu pendulul izoterm şi am con-

stata că în timpul $\Delta\tau$ se realizează tocmai un ciclu, *care va fi viteza de producere a entropiei*, sau cu alte cuvinte, *viteza de pierdere a energiei potențiale?* Răspunsul este evident elementar: $\Delta E_{p,\,T}/\Delta\tau$. Spre satisfacția noastră și poate spre surpriza cititorului, *sursa de entropie*, concept esențial pentru termodinamica fenomenologică ireversibilă, nu este altceva decît o mărime proporțională cu cea de mai sus, lucru ce va fi arătat mai explicit în cap. 6.

### 3.2.2. Analiza energetică a comportării pendulului termodinamic adiabat

În cazul pendulului termodinamic adiabat, sistemul nu mai interacționează cu mediul ambiant prin căldură, ci numai prin lucru mecanic, datorat greutății $G$ care se pune pe talerul pistonului la cota $h_1$ (fig. 9, *b*). Sistemul va evolua în sensul comprimării și după cîteva oscilații, pistonul se va opri la poziția $h_{2a}$. Probabil că această cotă va fi diferită de cea de la pendulul izoterm $h_{2T}$. Motivul este următorul: în timpul comprimării adiabate, energia potențială a greutății $G$ plus energia potențială a pistonului, plus lucrul mecanic datorat acțiunii presiunii atmosferice $p_{atm}$ va determina, pe de o parte, creșterea energiei interne a gazului $\Delta U^{cpr}_{gaz}$ și, pe de altă parte, dezvoltarea unui lucru mecanic de frecare între piston și cilindru care se transformă în căldura $Q^{cpr}_{f.p.c}$ și a unui lucru mecanic de frecare între taler și aer care se va transforma în căldura de frecare $Q^{cpr}_{f.aer}$ ce se cedează mediului ambiant. Ecuația de bilanț energetic pentru acest proces va fi:



$$(G+G_p)\cdot\Delta h_a^{cpr}+p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_a^{cpr}=\Delta U^{cpr}_{gaz}+Q^{cpr}_{f.p.c}+Q^{cpr}_{f.aer} \tag{3.14}$$

O parte din căldura $Q^{cpr}_{f.p.c}$ trece în gaz; contribuind la creșterea energiei interne a acestuia, iar restul este cedată mediului ambiant împreună cu $Q^{cpr}_{f.aer}$. În consecință, explicitînd $\Delta U^{cpr}_{gaz}=m_g\cdot c_V\cdot(T_{2a}-T_1)$ și înglobînd într-un termen $Q^{cpr}_{f.MA}$ toată căldura de frecare cedată mediului ambiant (indiferent de proveniență), ecuația (3.14) devine:

$$(G+G_p)\cdot\Delta h_a^{cpr}+p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_a^{cpr}=m_g\cdot c_V(T_{2a}-T_1)+Q^{cpr}_{f.MA} \tag{3.15}$$

La destindere, cînd greutatea $G$ este dată jos de pe talerul pistonului (prin deplasare pe orizontală la nivelul cotei $h_{2a}$), după cîteva oscilații, pistonul se va opri la o cotă diferită de $h_1$, determinată de ecuația de bilanț energetic:

$$\Delta U^{dest}_{gaz}=\Delta E_{p,\,G_p}+p_{atm}\cdot A\cdot\Delta h_a^{dest}+Q^{dest}_{f.MA} \tag{3.16}$$

Dacă se definește o forță de frecare medie $F_{f.m.}$, atunci lucrul de frecare ar putea fi exprimat prin produsul $F_{f.m.}\cdot\Delta h_a$. Din (3.15) s-ar obține:

$$\Delta U^{cpr}_{gaz}=m_g\cdot c_V\cdot(T_{2a}-T_1)=(G+G_p+p_{atm}\cdot A-F^{cpr}_{f.m.})\cdot\left|\Delta h_a^{cpr}\right| \tag{3.17}$$

iar din (3.16):

$$\left|\Delta U^{dest}_{gaz}\right|=m_g\cdot c_V\cdot(T_{2a}-T_{1a})=(G_p+p_{atm}\cdot A+F^{desi}_{f-m.})\cdot\left|\Delta h_a^{dest}\right| \tag{3.18}$$

Scăzînd relația (3.18) din (3.17), rezultă:

$$\Delta U_{gaz}^{cpr} - |\Delta U_{gaz}^{dest}| = (T_{3a} - T_1) \cdot m_g \cdot c_V = G \cdot |\Delta h_a^{cpr}| +$$
$$+ (G_p + p_{atm} \cdot A) \cdot (|\Delta h_a^{cpr}| - |\Delta h_a^{dest}|) - F_{f.m.}^{cpr} |\Delta h_a^{cpr}| -$$
$$- F_{f.m.}^{dest} |\Delta h_a^{dest}| \qquad (3.19)$$

Cum este de așteptat ca $|\Delta h_a^{dest}| > |\Delta h_a^{cpr}|$, ultima ecuație se poate scrie astfel:

$$G \cdot |\Delta h_a^{cpr}| = (T_{3a} - T_1) m_g \cdot c_V + (G_p + p_{atm} \cdot A) \cdot (\Delta h_a^{total}) +$$
$$+ Q_{f.MA}^{total} \qquad (3.20)$$

sau:

$$\Delta E_{p,G} = \Delta U_{gaz}^{total} + \Delta E_{p,G_p}^{total} + p_{atm} \cdot \Delta V_a^{total} + Q_{f.MA}^{total}, \qquad (3.21)$$

relație care se citește astfel: energia potențială a greutății $G$ se transformă în urma procesului total (comprimare — destindere adiabată) în variație a energiei interne a gazului $\Delta U_{gaz}^{total}$, plus variație a energiei potențiale a pistonului $\Delta E_{p,G_p}^{total}$, plus un lucru mecanic efectuat de piston contra presiunii atmosferice $p_{atm} \cdot \Delta V_a^{total}$, plus cedare de căldură de frecare mediului ambiant $Q_{f.MA}^{total}$.

Se constată că pendulul adiabat este mult mai complicat decît cel izoterm. În plus, în acest caz, nici măcar gazul nu a fost readus în starea inițială și nici pistonul. Și în mediul ambiant au rămas „efecte remanente": greutatea $G$ se află acum la nivelul $h_{2a} < h_1$, iar mediul ambiant a primit un lucru mecanic $p_{atm} \cdot \Delta V_a^{total}$ și o căldură $Q_{f.MA}^{total}$. Prin urmare, în timp ce există un *proces ciclic izoterm,* cu pendulul adiabat nu s-a obținut un *proces ciclic adiabat.* Pentru a aduce gazul în starea inițială singura soluție este să se dea la o parte izolația cilindrului și să se aștepte pînă cînd gazul cedează căldură mediului ambiant la presiune constantă $Q_p^{MA} = m \cdot c_p \cdot (T_{3a} - T_1)$. Pistonul revine la poziția inițială. În acest moment, singurele *efecte remanente* sînt: greutatea $G$ a coborît cu $\Delta h_a^{cpr}$, iar mediul ambiant a fost încălzit cu $(Q_{f.MA}^{total} + Q_p^{MA})$.



În continuare, se va analiza comportarea pendulului adiabat folosind noțiunea de lanț cauzal, introdusă în § 1.4. Lanțul cauzal la pendulul adiabat ar fi următorul:

$$Dez.\ F_p^{cpr} \longrightarrow L_{irev.a}^{cpr} \longrightarrow \Delta E_{\substack{cin. \\ piston}}^{cpr} \longrightarrow \Delta W_{piston}^{cpr} \longrightarrow \Delta E_{\substack{cin. \\ molec.gaz}}^{cpr} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \Delta U_{gaz}^{cpr} \longrightarrow \begin{cases} \Delta T_{gaz}^{cpr} \\ \Delta p_{gaz}^{cpr} \end{cases}$$

adică: dezechilibrul inițial al forțelor ce acționează asupra pistonului $Dez.\ F_p^{cpr}$ determină efectuarea unui lucru mecanic asupra acestuia $L_{irev.a}$ care determină variația (creșterea) energiei cinetice a pistonului $\Delta E_{\substack{cin. \\ piston}}$, deci creșterea vitezei acestuia $\Delta W_{piston}$, acesta prin interacțiune cu moleculele de gaz conduce la creșterea energiei cinetice a moleculelor $\Delta E_{\substack{cin. \\ molec.gaz}}$; apoi princiocniri cu molecule vecine, are loc o redistribuire a acestui surplus de energie, redistribuire ce contribuie la creșterea energiei interne a gazului $\Delta U_{gaz}^{cpr}$ care are ca efect creșterea temperaturii $\Delta T_{gaz}$ și a presiunii $\Delta p_{gaz}$. La destindere, cînd $G$ este dat jos de pe talerul pendulului adiabat (fiind trecut pe orizontală la nivelul $h_{2a}$) au loc lucruri similare, dar nu identice. Acum se consumă din energia internă acumulată în gaz în timpul comprimării

$\Delta U_{gaz}^{cpr}$ pentru a se ridica pistonul de greutate $G_p$, pentru a învinge presiunea atmosferică $p_{atm}$ și pentru a învinge forțele de frecare. Cauza mișcării, însă, rămîne și în cazul destinderii tot un dezechilibru de forțe care acționează asupra pistonului:

$$Dez.\ F_p^{dest} \longrightarrow L_{irev.\,a}^{dest} \longrightarrow \Delta E_{cin.\ piston}^{dest} \longrightarrow \Delta W_{piston}^{dest} \longrightarrow \Delta E_{cin.\ molec.\ gaz}^{dest} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \Delta U_{gaz}^{dest} \longrightarrow \begin{cases} \Delta T_{gaz}^{dest} \\ \Delta p_{gaz}^{dest} \end{cases}$$

În cazul pendulului adiabat, apare o deosebire esențială față de pendulul izoterm: gazul nu mai revine în starea inițială în urma procesului de comprimare — destindere, chiar dacă nu există frecare între piston și cilindru. Prin urmare rămîne un *efect remanent* atît în gaz, cît și în mediul ambiant. Procesul este deci „mai ireversibil" decît la pendulul izoterm. Cauza pentru care gazul nu mai revine la starea inițială (fig. 9*b*) este legată de faptul că, ne mai interacționînd termic cu mediul ambiant (prin schimb de căldură), apare o variație totală (finală) a energiei interne a gazului exprimată de relația (3.19).

## 3.3. CONCLUZII CE REZULTĂ DIN ANALIZA ENERGETICĂ A FUNCȚIONĂRII PENDULELOR TERMODINAMICE

Rezumăm succint în acest paragraf cîteva observații și concluzii:

**1.** În timp ce pendulul izoterm ajunge în starea inițială, „pierzîndu-se" energia potențială $\Delta E_{p,\,T}=$



$=G\cdot\Delta h_T$ și încălzindu-se mediul ambiant cu $Q_{irev.\,T}^{MA}$, la pendulul adiabat nu se mai ajunge la starea inițială, ci la un volum și o temperatură mai mari ca cele inițiale, astfel încît „se pierde" o altă energie potențială (mai mică) $\Delta E_{p,\,a}=G\cdot h_a$ și „se cîștigă" o variație a energiei interne a gazului, o variație a energiei potențiale a pistonului, un lucru mecanic opus presiunii atmosferice și se încălzește mediul ambiant cu căldura de frecare [relația (3.21)];

**2.** Chiar în absența totală a frecărilor, atît pendulul izoterm cît și cel adiabat vor evolua ireversibil. Aceasta înseamnă că în afara frecării există și alte cauze ale ireversibilității. Și anume, la pendulul izoterm intervine *schimbul de căldură cu diferență finită de temperatură* (între gaz și mediul ambiant, în timpul oscilațiilor pendulului), iar la pendulul adiabat intervine *schimbul de lucru mecanic cu viteză finită a pistonului* (în timpul oscilațiilor pendulului adiabat pînă la oprire). Prezența acestor cauze s-a pus în evidență cu ocazia explicării *lanțurilor cauzale* diferite la cele două pendule. Se poate conchide că, $\Delta T_{finit}$ generează un $Q_{irev.\,T}$ iar $W_{finit}$ generează $L_{irev,\,a}$.

**3.** Posibilitatea realizării mașinilor termice producătoare de lucru mecanic din căldură este determinată de faptul că gazele pot evolua cel puțin pe două căi (de exemplu, izoterm și adiabat), pe cînd solidele, dacă se comprimă sau se destind izoterm sau adiabat, este totuna. Deoarece la acestea din urmă $c_p\simeq c_V$, rezultă că $p\cdot\Delta V$ este neglijabil (la dilatarea izobară, de ex.). De asemenea, eventuala adiabată va coincide cu izoterma. După cum se știe, energia internă se poate exprima cinetico-molecular astfel: $U=E_{cin}+E_{pot}$, iar variația sa

$\Delta U = \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot}$. La gazul perfect $\Delta E_{pot} = 0$, deci $\Delta U = \Delta E_{cin} = m \cdot c_V \cdot \Delta T$. La solidul perfect, dimpotrivă, $\Delta E_{cin} = 0$, iar $\Delta U = \Delta E_{pot.\ deformare} = K(x_2^2 - x_1^2)/2$, adică energia potențială este egală cu energia de deformare (v. exemplul de la § 3.1 cu pendulul mecanic).

Deși fenomenele termoelectrice pot produce curent electric din diferență de temperatură sau efect termic (cald sau frig) prin trecerea curentului prin diverse joncțiuni de metale diferite, iar cele termomagnetice pot produce frig adînc prin destindere magnetică — adiabată, aceste fenomene nu puteau să conducă la energetica marilor puteri. Din aceste motive sîntem „îndatorați" gazelor care pot evolua cel puțin pe două căi (izoterm și adiabat). După cum se știe, tocmai aceste transformări, după ce au fost „gîndite" reversibile, au fost puse de Carnot la baza ciclului de perfecțiune maximă cu care se compară atît mașinile termice producătoare de lucru mecanic, cît și cele consumatoare de lucru mecanic (instalații frigorifice și pompe termice). Cu pendulul mecanic, adică folosind drept „agent termic" un resort, nu s-ar fi putut inventa nici un motor și nici un frigider.

**4.** Dacă se înlătură toate cauzele ireversibilității, nu se ajunge la procese reversibile din punct de vedere termodinamic, ci la procese periodice din punct de vedere mecanic. Periodicitatea mecanică nu este nici măcar reversibilitate mecanică și, cu atît mai puțin, totuna cu reversibilitatea termodinamică, lucru extrem de important care adesea se confundă. Astfel:

**a.** dacă la pendulul mecanic se „desființează" frecarea, se obține un *pendul mecanic ideal* care evoluează oscilator armonic la infinit.



**b.** dacă la pendulul termodinamic se „desființează" frecarea, iar „schimbul de căldură la comprimare devine identic cu cel de la destindere", pendulul devine periodic din punct de vedere mecanic la infinit.

**c.** dacă la pendulul adiabat se „desființează" frecarea, iar „lucrul mecanic la comprimarea cu viteză finită devine egal cu cel la destinderea cu viteză finită", pendulul oscilează periodic din punct de vedere mecanic, la infinit.

„Desființarea" cauzelor de ireversibilitate în aceste trei modele nu conduce, deci, la procese reversibile termodinamic. Prin urmare, „desființarea" (abstractizarea) nu este suficientă pentru a ajunge la reversibilitate termodinamică. Ce este de făcut? Carnot a indicat primul calea necesară în ceea ce privește izoterma reversibilă. El a spus că, schimbul de căldură trebuie să se desfășoare cu diferență de temperatură infinitezimală, la limită zero. Prin analogie, pentru adiabata reversibilă, viteza pistonului trebuie să fie infinitezimală, la limită zero.

**5.** În ambele cazuri de pendule termodinamice, se constată că originea ireversibilității este viteza finită a pistonului. La izotermă, cauza finală a schimbului de căldură ireversibil o constituie diferența de temperatură finită între gaz și mediul ambiant. Dar în lanțul cauzal al acestui proces, intervine pe parcurs viteza finită a pistonului $W_{piston}$ care determină $\Delta T_{finit}$. La rîndul ei, viteza nu este cauza inițială a ireversibilității; pentru ambele procese ea constituie doar o cauză intermediară. Aceasta se constată ușor dacă se urmăresc lanțurile cauzale ale fiecărui pendul; se observă că la originea vitezei finite stă de fapt dezechilibrul inițial, existent între sistem și mediul ambiant în momentul

declanșării procesului (starea 1). Ceea ce am anticipat ca moto la § 1.4, credem că se înțelege mai bine acum: *cauza oricărui proces (cel puțin în termodinamică) este o interacțiune de neechilibru finit.*

Rezultă din această analiză *calea spre procesele termodinamice reversibile,* și anume: *micșorarea acestui neechilibru și, eventual, trecerea lui la limită către echilibru.*

## 4. „INVENTAREA" PRIN ABSTRACTIZARE ȘI TRECERE LA LIMITĂ A PROCESELOR TERMODINAMICE REVERSIBILE ȘI A NOȚIUNILOR DE LUCRU MECANIC REVERSIBIL ȘI CĂLDURĂ REVERSIBILĂ. MODELE IDEALE PENTRU CELE CINCI TRANSFORMĂRI TERMODINAMICE DE STARE REVERSIBILE (IZOTERMA, ADIABATA, IZOCORA, IZOBARA, POLITROPA). ECUAȚIILE ADIABATEI REVERSIBILE. COMPARAȚIE ÎNTRE PROCESELE IREVERSIBILE ȘI REVERSIBILE ÎN PLANUL *pV*

*„Desființarea frecării nu este suficientă pentru a inventa procesele termodinamice reversibile, este necesară și trecerea la limită ..."*

### 4.1. IZOTERMA IREVERSIBILĂ FĂRĂ FRECARE ȘI TRECEREA EI LA LIMITĂ

Concluzia ultimului paragraf (3.3) a fost aceea că, pentru a „ne apropia de procesele reversibile", trebuie să se micșoreze dezechilibrul inițial din sistem; deci vom fi tentați să micșorăm greutatea $G$ de pe talerul pistonului. Dar dacă se micșorează $G$, pistonul nu mai ajunge pînă la cota $h_2$ și atunci va avea loc un alt proces decît cel discutat anterior. Cele două procese nu se vor putea compara între ele din punctul de vedere al ireversibilității.

Să ne gîndim, atunci, la următorul experiment. Împărțim greutatea $G$ în două părți egale $G/2$. Efectuăm două cicluri izoterme ireversibile, unul în care se procedează ca în § 3.2 (fig. 9) și altul la care se pune succesiv pe talerul pistonului cîte o greutate $G/2$, astfel încît după procesul de comprimare, ambele pendule

termodinamice izoterme ajung în aceeași stare finală $h_{2T}$ (fig. 10). La destindere, la pendulul din fig. 10*a* se dau jos dintr-odată ambele greutăți $G/2$ (adică $G$), iar la celălalt (fig. 10*b*) se dau jos pe rînd, mai întîi greutatea $G/2$ apoi următoarea greutate $G/2$. În urma acestor operații, ambele pendule ajung în aceeași stare finală. Ce să comparăm la cele două pendule izoterme (fig. 10) pentru a aprecia care dintre cicluri a fost *mai ireversibil?* Considerațiile din § 3.3 ne sugerează că trebuie să se compare *efectele remanente* rămase în univers (mediul ambiant), la sfîrșitul celor două cicluri izoterme ireversibile. Care dintre ele va avea *efectul remanent mai mare* îl vom declara *mai ireversibil.* Despre cel care va avea *efectul remanent mai mic* se va putea spune că *se apropie mai mult de un proces termodinamic reversibil.* Și astfel, se va găsi și calea spre procesele *total reversibile* din punct de vedere termodinamic.

S-a constatat (§ 3.2.1.) că, *efectul remanent la pendulul izoterm se poate măsura prin variația energiei potențiale a greutății* $G$ folosită pentru desfășurarea procesului ciclic. Astfel, pentru pendulul din fig. 10*a*, această mărime va fi:

$$\Delta E^{\,total}_{p,\,G} = G \cdot \Delta h_T = Q^{cpr.}_{irev.\,T} - Q^{dest.}_{irev.\,T} = Q^{total}_{irev.\,T,\,G} \qquad (4.1)$$

Se va folosi același criteriu pentru a aprecia *efectul remanent* rămas în mediul ambiant și pentru pendulul izoterm din fig. 10*b*. Deoarece aici intervin două greutăți $G/2$ se va face suma variațiilor energiilor potențiale ale acestora. Dacă se privește cu atenție fig. 10*b*, în stînga figurii, la poziția inițială a greutăților $G/2$ și apoi în dreapta, la poziția finală a acestora, se constată că de fapt una dintre greutăți (cea de jos, din stînga) revine după efectuarea ciclului la poziția inițială (poziția din



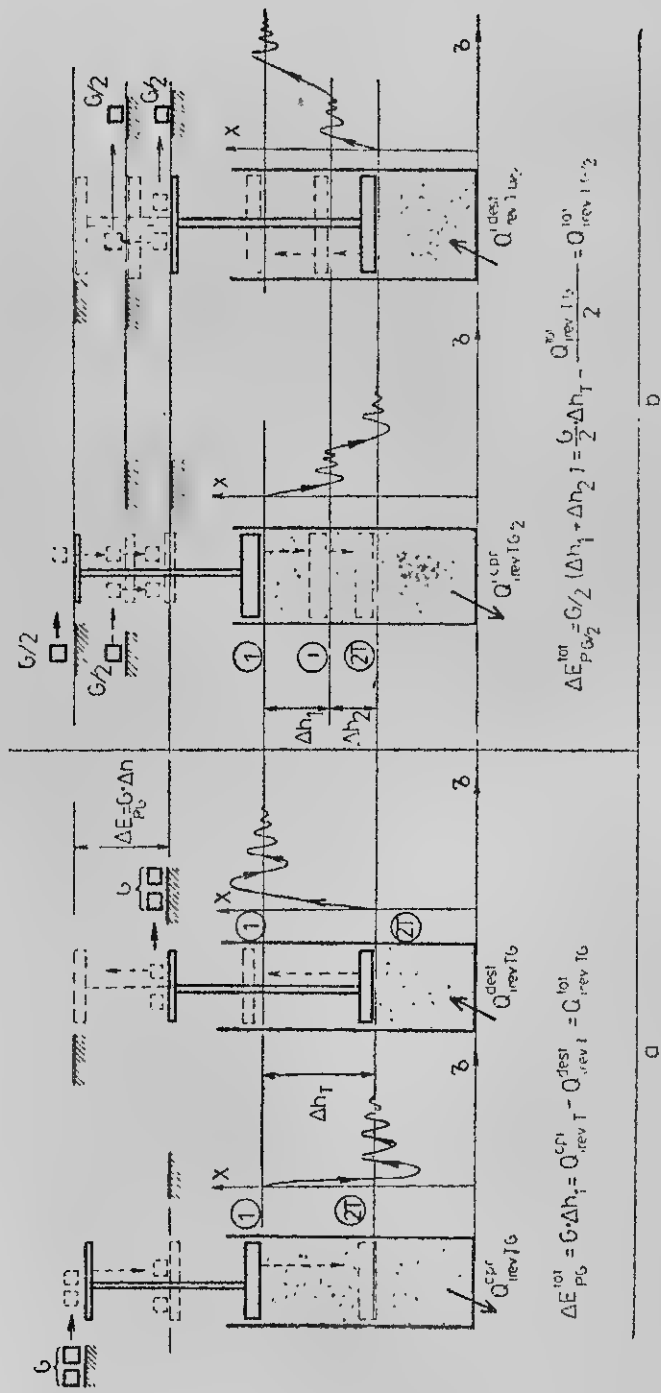


Fig. 10.

dreapta, sus). Lucrurile se petrec ca și cum o singură greutate $G/2$ a parcurs distanța $\Delta h_1+\Delta h_2=\Delta h_T$. Atunci, variația totală a energiei potențiale a greutăților va fi:

$$\Delta E^{total}_{p,\,G/2}=G(\Delta h_1+\Delta h_2)/2=G\cdot\Delta h_T/2=$$
$$=Q^{total}_{irev.\,T,\,G/2}=Q^{total}_{irev.\,T,\,G}/2 \qquad (4.2)$$

ceea ce înseamnă că *efectul remanent* în cazul *(b)* este jumătate din efectul remanent al cazului *(a)*. Această constatare ne indică calea sigură de apropiere nelimitată de procesele termodinamice reversibile. Și anume: fracționarea lui $G$ printr-un număr $n$ cît mai mare și efectuarea procesului de comprimare și destindere — prin deplasări succesive a unor greutăți $G/n$ de pe talerele fixe pe talerul pistonului — la comprimare, și invers — de pe talerul pistonului pe talerele fixe — la destindere. În fig. 11 s-a ilustrat un asemenea proces în care $n=3$, deci se folosesc trei greutăți egale cu $G/3$. Folosind același raționament ca în cazul de mai sus ($n=2$), se constată că în cazul din fig. 11 *efectul remanent* va fi:

$$\Delta E^{total}_{p,\,G/3}=G(\Delta h_1+\Delta h_2+\Delta h_3)/3=G\cdot\Delta h_T/3=Q^{total}_{irev.\,T,\,G/3}=$$
$$=Q^{total}_{irev.\,T,\,G}/3 \qquad (4.3)$$

adică *efectul remanent* a scăzut din nou, devenind de trei ori mai mic decît în cazul inițial (cînd s-a folosit $G$). Concluzia este evidentă pentru cazul cînd se va lua un $n$ oarecare, mai mare decît 3, anume se va obține un efect remanent de $n$ ori mai mic față de cazul inițial (în care $G$ nu este fracționat):

$$\Delta E^{total}_{p,\,G/n}=G(\Delta h_1+\Delta h_2+\ldots+\Delta h_n)/n=G\cdot\Delta h_T/n=$$
$$=Q^{total}_{irev.\,T,\,G/n}=Q^{total}_{irev.\,T,\,G}/n \qquad (4.4)$$

S-a ajuns, în fine, la ceea ce am urmărit, și anume la găsirea *condițiilor de realizare a unui proces termodinamic reversibil*. Aceste condiții sînt:



**a.** „desființarea completă“ a frecării:

**b.** fracționarea procesului (de comprimare sau destindere) într-un număr $n\longrightarrow\infty$ de etape, realizate prin depunerea succesivă (sau scoaterea succesivă) a unor

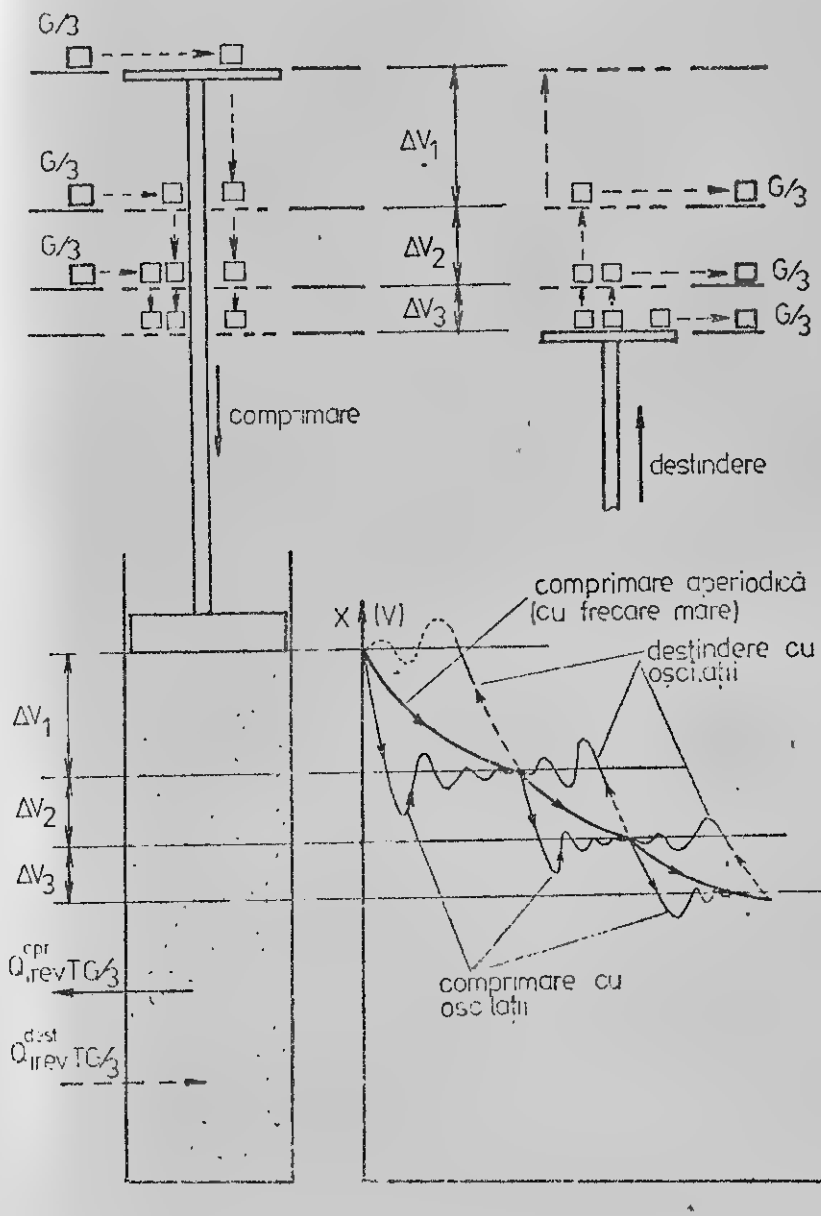



Fig. 11.

greutăți $G/n \longrightarrow 0$ de pe talerul pistonului. În aceste condiții, *efectul remanent* dat de relația (4.4), după un ciclu comprimare — destindere va tinde și el către zero:

$$\lim \Delta E^{total}_{p,\,G/n} = \lim_{n\to\infty} G \cdot \Delta h_T/n = 0 \qquad (4.5)$$

S-a stabilit astfel un adevăr pe care l-am ales ca moto al prezentului capitol; „desființarea completă" a frecării nu este suficientă pentru *a inventa* procesele termodinamice reversibile; este necesară și trecerea la limită $n\to\infty$; $K/n\to 0$. De aici, mai rezultă un lucru esențial cu privire la aceste procese; ele sînt nu numai rodul abstractizării (adică se face abstracție de frecare), dar reprezintă efectiv *o invenție a minții umane prin procedeul de trecere la limită,* care are ca efect *scoaterea timpului* din termodinamica reversibilă. Cu alte cuvinte, dacă procesul are un număr $n \longrightarrow \infty$ etape, înseamnă că el va dura un timp practic infinit. În plus, în fiecare stare intermediară sistemul se va afla în echilibru termodinamic. Deci, procesul termodinamic reversibil este totodată acel proces care constă dintr-o succesiune infinită de stări la echilibru. Aceste concluzii, stabilite pentru izotermă, sînt valabile pentru orice proces termodinamic reversibil.

## 4.2. REPREZENTAREA ÎN DIAGRAMA *pV* A IZOTERMEI IREVERSIBILE FĂRĂ FRECARE ȘI A LIMITEI SALE PENTRU $n \to \infty$

Pentru a putea recurge la tradiționala *diagramă mecanică pV* pusă în corespondență cu deplasarea pistonului în cilindru, trebuie să „inventăm" un dispozitiv (fig. 12) care permite efectuarea comprimării și destin-



derii izoterme în situația în care cilindrul este orizontal (spre deosebire de cazurile anterioare în care era vertical). Evident, s-ar fi putut atașa o diagramă $pV$ și la un cilindru vertical, dar și autorii și cititorii sînt cu siguranță obișnuiți cu diagrama $pV$, avînd axa volumelor orizontală și a presiunilor verticală. Pentru a păstra axa volumelor orizontală s-a complicat puțin dispozitivul de acționare a pistonului pe care se pun greutățile $G/n$. Și anume — de tija pistonului se leagă un fir inextensibil, trecut peste un scripete (fără frecare), avînd la capăt un taler pe care se pun (sau de pe care se scot) greutățile $G/n$. Așa cum s-a văzut anterior, deși ne plasăm în ipoteza *completei lipse a frecărilor* de orice fel (în ghidajul tijei, între piston și cilindru, cu aerul, în scripete), totuși procesul se va desfășura ireversibil datorită schimbului de căldură cu $\Delta T_{finit}$ (între gaz și mediul ambiant), generat de $W_{p,\,finit}$, care la rîndul său este generată de dezechilibrul dintre presiunea externă pe piston $p_p = (p_{atm} + i \cdot G/nA)$ și presiunea din gaz $p_g$. Cum aceste presiuni sînt diferite în afara punctelor 0, 1, 2, 3, 4, este necesar să se recurgă la două diagrame: $p_p/V$ și $p_g/V$. În diagrama $p_p/V$ linia frîntă $00'11'22'33'4$ reprezintă *procesul izoterm ireversibil fără frecare,* generat prin punerea succesivă a greutăților $G/4$ pe talerul suspendat de firul care acționează pistonul (faza de comprimare). Linia $44'33''22''11''0$ reprezintă *procesul izoterm ireversibil fără frecare, la destindere,* obținut prin scoaterea succesivă a greutăților $G/4$ de pe taler. Corespondentul acestora, din punctul de vedere al evoluției gazului, îl găsim în diagrama $p_g/V$ unde s-au folosit aceleași notații. În fine, în diagrama $x/\tau$ este ilustrată *evoluția în timp* a mișcării talerului pe care se pun greutăți. Evident, talerul fiind legat de piston, pistonul va evolua în timp după aceeași lege ca și talerul cu

greutăți, astfel că diagrama $x/\tau$ reprezintă de fapt diagrama de mișcare în timp a pistonului. Liniile 00″4 și 44″0 reprezintă comprimarea, respectiv destinderea cea mai ireversibilă care se obține punînd dintr-odată întreaga greutate $G$ pe taler și respectiv, scoțînd dintr-odată întreaga greutate, cînd pistonul ajunge în punctul 4. Aria 00″44″0 este *efectul remanent* în acest caz, adică energia potențială pierdută $\Delta E^{total}_{p,G} = G \cdot \Delta V_{total} / A = Q^{total}_{irev.\,T,G}$ iar aria haşurată va fi *efectul remanent* în cazul *ciclului izoterm ireversibil*, realizat prin fracționarea lui $G$ în $n=4$ bucăți egale: $\Delta E^{total}_{p,G/4} = G \cdot \Delta V_{total}/4A = Q^{total}_{irev.\,T,G}/4$. Se constată că odată cu mărirea lui $n$ crește numărul de puncte comune (0, 1, 2, 3, ...) ale *izotermei parțiale reversibile* cu izoterma lui Boyle-Mariotte ($pV$=const.) care va reprezenta la limită pentru $n \longrightarrow \infty$ chiar *izoterma reversibilă*, pentru care $\Delta E^{total}_{p,G/n} \longrightarrow 0$, deci cu *efect remanent zero*.

## 4.3. SCURTĂ INCURSIUNE ÎN MATEMATICĂ. BINOMUL LUI NEWTON ȘI SERIA LOGARITMICĂ

*„Dacă am avut vreun succes în fizica-matematică, atunci cred că aceasta s-a datorat faptului că am fost în stare să depășesc dificultățile matematice“*

J. W. Gibbs

Pentru a putea continua analiza fizică în care ne-am angajat este necesar să recurgem la unele cunoștințe de matematică. Dorim să evităm în continuare folosirea calculului diferențial și integral, pentru ca mate-



rialul prezentat să devină accesibil oricărui cititor absolvent a zece clase. Evitarea folosirii calculului diferențial și integral lungește puțin drumul nostru, dar credem că merită acest efort, cel puțin din două motive:

**a.** face accesibil materialul prezentat unei sfere foarte largi de eventuali cititori interesați în înțelegerea noțiunilor de bază ale termodinamicii (lucru mecanic reversibil, căldură reversibilă, entropie);

**b.** ne ajută să lămurim și mai bine faptul că procesele reversibile nu sînt simple abstracțiuni, ci necesită și un proces mintal de trecere la limită, proces care este strîns legat de un procedeu matematic de lucru cu infiniți mici (de ex. $1/n$ cînd $n \longrightarrow \infty$).

În cele ce urmează se vor introduce de fapt două formule matematice: *binomul lui Newton* și *seria logaritmică*.

În anul 1676, Newton (1643—1727) a adresat o scrisoare secretarului Societății Regale din Londra, în care a dat următoarea formulă fără să o demonstreze:

$$(1+x)^m = 1 + mx/1! + m(m-1)x^2/2! + m(m-1)(m-2)x^3/3! + \ldots + m(m-1)(m-2)\ldots 3\cdot 2\cdot 1\cdot x^m/m! \qquad (4.6)$$

unde: simbolul ! se numește „factorial“ și înseamnă un produs al tuturor numerelor întregi pînă la numărul respectiv (de exemplu $3! = 1\cdot 2\cdot 3$; $5! = 1\cdot 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5$, etc.). Dintr-o a doua scrisoare, adresată de asemenea secretarului Societății Regale din Londra (Oldenburg), rezultă că „Newton a găsit această formulă mult mai înainte, cam pe la 1665, cînd avea doar douăzeci și doi de ani“ [10]. În această scrisoare, Newton arată calea pe care a urmat-o pentru a stabili formula (4.6). Astfel, conside-

rînd formulele pentru cîteva cazuri particulare simple care se pot calcula prin simplă înmulțire:

$$(1+x)^2=1+2x+x^2$$
$$(1+x)^3=1+3x+3x^2+x^3$$
$$(1+x)^4=1+4x+6x^2+4x^3+x^4$$
$$(1+x)^5=1+5x+10x^2+10x^3+5x^4+x^5$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(1+x)^m=1+A_1x+A_2x^2+A_3x^3+\ldots+A_jx^j+$$
$$A_{j+1}x^{j+1}+\ldots+x^m,$$

Newton a reușit să observe care este relația generală dintre coeficienții a doi termeni succesivi:

$$A_{j+1}=A_j(m-j)/(j+1). \qquad (4.7)$$

Este interesant de observat că, încă mult înainte de Newton, au existat matematicieni care se interesau de aceeași problemă a ridicării binomului la putere. Printre aceștia se poate cita, de exemplu matematicianul chinez Ciju Si-ți (1303) care a indicat coeficienții binomiali pînă la puterea a opta, $(1+x)^8$ a binomului.

Dacă ne gîndim că matematicienii indieni cunoșteau coeficienții binominali cu două secole înaintea erei noastre, ar fi păcat să discutăm în anul 1982 despre reversibilitate și ireversibilitate fără să folosim un aparataj matematic măcar la nivelul anului 200 î.e.n. Nici indienii și nici chinezii nu au cunoscut însă relația (4.7) care rezolvă definitiv problema coeficienților binomiali. Această formulă nu a fost stabilită, însă, pentru prima oară de Newton, ci a fost găsită independent unul de altul de matematicianul englez Briggs (în anul 1624), de matematicianul francez Fermat (în anul 1636) și de matematicianul și filozoful francez Blaise Pascal (în anul 1654). Marele merit a lui Newton față de predecesorii



săi constă în aceea că, el a aplicat formula (4,6) nu numai pentru $m$ (exponentul) întreg și pozitiv, ci pentru orice exponent pozitiv sau negativ, întreg sau rațional. În cazul în care $m$ nu este un număr întreg pozitiv, formula binomului lui Newton devine:

$$(1+x)^m=1+mx/1!+m(m-1)x^2/2!+$$
$$+m(m-1)(m-2)x^3/3!+\ldots, \qquad (4.8)$$

cu observația foarte importantă că în partea dreaptă nu va mai exista un ultim termen, suma respectivă conținînd un număr infinit de termeni, ea se va numi *serie de puteri* ale lui $x$ (*seria este o sumă algebrică a unui număr infinit de termeni*). Formula (4.8) este valabilă pentru orice $m$, dar cu condiția ca $|x|<1$. Demonstrația acestei formule (lucru pe care nici Newton nu a reușit să-l facă) aparține unei pleiade de mari matematicieni (printre care sînt demni de remarcat Euler și Chauchy) care au lucrat la această problemă cca 150 ani. Motivul pentru care Newton nu a reușit această performanță nu rezidă „în dificultățile tehnice" ale demonstrației (care de fapt nu sînt prea mari), cît în dificultățile legate de elaborarea unor noțiuni clare și precise pentru *serii* și pentru operațiile ce se fac cu ele. Acest lucru a cerut la rîndul său să fie elaborată *noțiunea de limită* și să fie studiate *legile de trecere la limită* [10]. Cum noi nu ne-am propus aici „să demonstrăm, ci doar să convingem", rugăm pe cititorul interesat în această demonstrație să meargă la lucrarea citată [10]. În continuare vom accepta formula binomului lui Newton (4.8) pentru un $m$ oarecare (rațional) și pentru $|x|<1$, ca un adevăr matematic rezultat din generalizarea formulei (4.6) care este la îndemîna oricărui elev de liceu. Se observă că deoarece $|x|<1$, termenii care-l conțin pe $x^2$,

$x^3$, etc. sînt din ce în ce mai mici, astfel că funcție de precizia de calcul pe care ne-o propunem, putem uneori neglija acești termeni și reține doar primii doi termeni din serie:

$$(1+x)^m \simeq 1+m\cdot x; \qquad |x|<1, \qquad m \text{ — rațional} \qquad (4.9)$$

Se va trece acum la a doua formulă care ne interesează, *seria logaritmică*. Ne propunem să găsim o expresie pentru $\ln(1+x)$. Va trebui să recurgem la logaritmii în baza $b=(1+1/n)^n$, unde $n$ este un număr foarte mare (de exemplu 10 000; 10 000 000 etc.). Cu ajutorul formulei (4.6) se constată că:

$$b=(1+1/n)^n=1+1/1+1(1-1/n)/1\cdot 2+ \\ +1(1-1/n)\cdot(1-2/n)/1\cdot 2\cdot 3+\ldots \qquad (4.10)$$

Dacă $n$ tinde către $\infty$, această sumă devine o serie infinită, iar fiecare dintre factorii de la numărător tinde către 1:

$$b=1+1/1+1/1\cdot 2+1/1\cdot 2\cdot 3+ \\ +1/1\cdot 2\cdot 3\cdot 4+\ldots=e=2{,}718281\ldots \qquad (4.11)$$

care este *baza logaritmilor naturali*. Vom scrie acum logaritmul în bază $b$ din $(1+x)$;

$$1g_b(1+x)=y \qquad (4.12)$$

și ne propunem să-l aflăm pe $y$. Se vede cu ușurință că relația (4.12) se mai poate scrie în forma: $(1+1/n)^{ny}=(1+x)$ sau $(1+1/n)^y=(1+x)^{1/n}$, unde $n$ este de exemplu 10 000, 10 000 000 etc. Cu formula binomului (4.8) se dezvoltă $(1+1/n)^y$

$$(1+1/n)^y=1+(y/1)\cdot(1/n)+[y(y-1)/1\cdot 2](1/n^2)+ \\ [y(y-1)(y-2)/1\cdot 2\cdot 3]\cdot(1/n^3)+\ldots$$



Cum $n$ este foarte mare, termenii $1/n^2$, $1/n^3$ sînt din ce în ce mai mici și se pot neglija față de $(1+y/n)$. Rezultă: $1+y/n\cong(1+x)^{1/n}$, de unde $y\cong n\cdot[(1+x)^{1/n}-1]$. Dar $|x|<1$ și se poate dezvolta $(1+x)^{1/n}$, folosind formula (4.8):

$$y\simeq n\left[1+\frac{1/n}{1}x+\frac{(1/n)(1/n-1)}{1\cdot 2}x^2+ \right. \\ \left. +\frac{(1/n)(1/n-1)(1/n-2)}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot x^3+\ldots-1\right].$$

Înmulțind cu $n$, reducînd 1 cu $-1$ și observînd că $n$ este foarte mare, deci $1/n$ foarte mic, rezultă că în factorii de forma $(1/n-1)$, $(1/n-2)$, etc., termenul $1/n$ se poate neglija. Vom avea deci:

$$y=\log_{(1+1/n)^n}(1+x)\simeq x/1-x^2/2+x^3/3-x^4/4+x^5/5-\ldots$$

Matematicienii au demonstrat [10] că această relație aproximativă devine exactă cînd $n\longrightarrow\infty$, iar $(1+1/n)^n \longrightarrow e$. Se obține în final:

$$\ln(1+x)=x-x^2/2+x^3/3-x^4/4+\ldots; \quad |x|<1 \qquad (4.13)$$

ceea ce se numește *seria logaritmică*.

## 4.4. CALCULUL LUCRULUI MECANIC ȘI AL CĂLDURII LA IZOTERMA PARȚIAL REVERSIBILĂ ȘI TRECEREA LA LIMITĂ PENTRU IZOTERMA REVERSIBILĂ ($n\to\infty$). NOȚIUNILE DE LUCRU MECANIC ȘI CĂLDURĂ REVERSIBILĂ

Pentru oricine are cunoștințe minime de calcul diferențial și integral, acest paragraf va părea banal. Totuși, pentru autori, el a constituit unul dintre momen-

tele dificile din scrierea acestei broşuri. Motivul, după cum am mai arătat, este legat de faptul că, dorim ca noţiunile pe care le introducem să fie înţelese de un elev de clasa a X-a care are foarte puţine cunoştinţe despre calculul diferenţial şi nu ştie nimic despre calculul integral. Pentru a realiza acest deziderat, a fost necesar să depăşim o dificultate matematică privind modalitatea de trecere pe cale elementară de la o sumă de $n$ termeni (sumă ce intervine în expresia lucrului mecanic şi a căldurii izoterme) la funcţia logaritmică, atunci cînd $n \to \infty$. Paragraful anterior a urmărit să ne pregătească terenul pentru acest moment important în „urcuşul nostru în abstract", pentru „cucerirea entropiei" prin furnizarea formulei *seriei logaritmice* (4.13). Cum introducerea noţiunii de *entropie* este direct legată de noţiunile de *lucru reversibil* şi *căldură reversibilă*, rezultă că aceeaşi dificultate va fi întîmpinată şi în încercarea de a introduce elementar *entropia*. Odată înlăturată această dificultate, introducerea elementară a entropiei este asigurată.

Pînă acum s-a studiat problema *reversibilităţii termodinamice* şi sperăm că am reuşit să ilustrăm cel puţin dificultăţile legate de înţelegerea corectă a acestui concept. În legătură cu această problemă s-a studiat *ciclul izoterm parţial reversibil* (fig. 12). Acum nu ne mai punem problema *efectului remanent total* în urma procesului ciclic izoterm (comprimare — destindere) parţial reversibil, ci ne preocupă *calculul lucrului mecanic* şi al *căldurii schimbate de sistem* (gazul din cilindru) cu mediul ambiant. Folosind terminologia interacţională (cap. 1) se vor estima cantitativ interacţiunile mecanice şi termice dintre sistem şi mediul ambiant în decursul fie a procesului de comprimare, fie în cel de destindere *izotermă parţial reversibilă*. Această problemă pentru



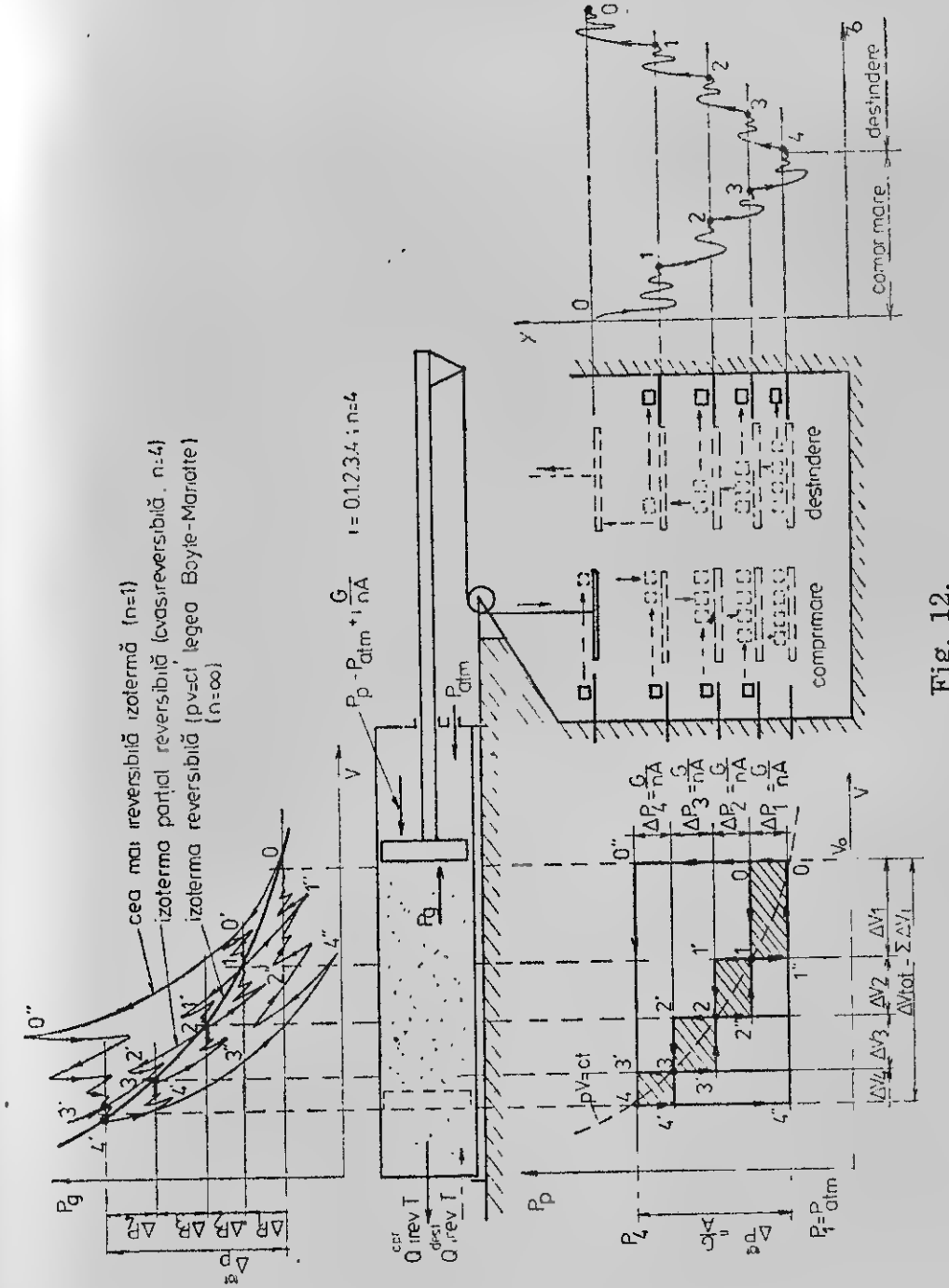



Fig. 12.

procesul reprezentat în fig. 12 este absolut elementară, deoarece $n=4$ și mărimile respective se reduc la o sumă cu patru termeni. Dorim, însă, să obținem o formulă pentru $n\to\infty$. Conform cu definiția lucrului mecanic din mecanică, lucrul efectuat de mediul ambiant asupra sistemului (la comprimare) va fi egal cu presiunea exterioară ce acționează asupra pistonului, $p_p$, înmulțit cu aria pistonului $A$ și cu deplasarea acestuia $\Delta V/A$. Deci rezultă:

$$L_{00'1}=(p_{atm}+\Delta p_1)\cdot A\cdot\frac{\Delta V_1}{A}=\left(p_{atm}+\frac{G}{nA}\right)\cdot\Delta V_1$$

$$L_{11'2}=(p_{atm}+\Delta p_1+\Delta p_2)\cdot A\cdot\frac{\Delta V_2}{A}=\left(p_{atm}+\frac{2G}{nA}\right)\cdot\Delta V_2$$

$$L_{22'3}=(p_{atm}+\Delta p_1+\Delta p_2+\Delta p_3)\cdot A\cdot\frac{\Delta V_3}{A}=\left(p_{atm}+\frac{3G}{nA}\right)\cdot\Delta V_3 \qquad (4.14)$$

. . . . . .

. . . . . .

Suma acestora reprezintă lucrul mecanic al unui proces parțial reversibil de comprimare izotermă $L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ rev.}$:

$$L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ rev.}=L_{00'1}+L_{11'2}+\ldots=p_{atm}(\Delta V_1+\Delta V_2+\ldots+$$

$$+\Delta V_n)+\frac{G}{nA}(\Delta V_1+2\cdot\Delta V_2+3\cdot\Delta V_3+\ldots+n\cdot\Delta V_n)=$$

$$=p_{atm}\cdot\Delta V^{cpr}_{total}+\frac{G}{nA}\sum_{i=1}^{n}i\cdot\Delta V^{cpr}_i \qquad (4.15)$$

Deci,

$$L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ rev.}=L_{atm}+\sum_{i=1}^{n}\Delta E_{p,\ G/n,\ i}, \qquad (4.16)$$



ndică lucrul mecanic de comprimare (izotermă parțial reversibilă) într-un proces cu $n$ pași (de $n$ ori $G/n$ greutăți puse succesiv pe talerul pistonului) $L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ rev.}$ este egal cu lucrul mecanic dezvoltat asupra pistonului de presiunea atmosferică $L_{atm}$ plus variația energiei potențiale a celor $n$ greutăți, care este o sumă de $n$ termeni $\sum_{i=1}^{n}\Delta E_{p,\ G/n,\ i}$. Conform cu principiul I (conservarea energiei), deoarece procesul este izoterm, variația de energie internă este zero și deci lucrul mecanic va fi totodată egal cu căldura schimbată de gaz cu mediul ambiant:

$$Q^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ irev.}=L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ irev.}=L_{atm}+\sum_{i=1}^{n}\Delta E_{p,\ G/n,\ i} \qquad (4.17)$$

Se constată că se pot exprima aceste mărimi și funcție de presiunea din gaz (fig. 12) în punctele în care izoterma parțial reversibilă coincide cu izoterma Boyle-Mariotte:

$$L_{00'1}=p_1\cdot\Delta V^{cpr}_1;\ p_1=mRT_0/V_1$$

$$L_{11'2}=p_2\cdot\Delta V^{cpr}_2;\ p_2=mRT_0/V_2 \qquad (4.18)$$

. . . . . .

$$L_n=p_n\cdot\Delta V^{cpr}_n;\ p_n=mRT_0/V_n.$$

Deci:

$$L^{cpr.\ izot.}_{parțial.\ rev.}=\sum_{i=1}^{n}p_i\cdot\Delta V^{cpr.\ izot.}_i=m\cdot R\cdot T_0\cdot\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta V^{cpr.\ izot.}_i}{V_i} \qquad (4.19)$$

Să scriem din nou, în sinteză, rezultatul obținut din compararea formulelor (4.15), (4.17) și (4.19):

$$L^{cpr.\ izot.}_{parţial.\ rev.} = Q^{cpr.\ izot.}_{parţial.\ rev.} = p_{atm} \cdot \Delta V^{cpr.\ izot.}_{total} +$$

$$+ \frac{G}{n \cdot A} \sum_{i=1}^{n} i \cdot \Delta V_i^{cpr.\ izot.} = \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot \Delta V_i^{cpr.\ izot.} =$$

$$= m \cdot R \cdot T_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta V_i^{cpr.\ izot.}}{V_i} \; . \qquad (4.20)$$

Trebuie subliniat un lucru important: „în absența frecărilor" formula (4.20) este *exactă*. Cu alte cuvinte, bazîndu-se pe legea conservării energiei (principiul I) și nefăcînd pînă aici nici un fel de aproximări, rezultatul dobîndit — relația (4.20) este *exact*. Procesul în discuție este, însă, „cu un picior în abstract" — absența totală a frecărilor — și „cu un picior în realitate" — punerea succesivă a greutăților $G/n$ pe taler, fiind o operație perfect posibilă de realizat practic. Procesul este *parțial reversibil*, în sensul că se poate reveni la situația inițială cu o unică modificare în mediul ambiant, dată de variația energiei potențiale a greutății $G/n$ care nu mai revine la locul ei (v. fig. 12, greutatea $G/n$ din dreapta jos). Se constată, deci, că pentru a trece complet în *„lumea ideală a proceselor total reversibile" nu este suficient doar să se facă abstracție de frecare, ci trebuie să se efectueze (mintal) trecerea la limită* $n \to \infty$; $G/n \to 0$. În acest fel, numărul de puncte de coincidență între *izoterma parțial reversibilă* și curba lui Boyle-Mariotte ($pV$=const.) va crește nelimitat, iar cînd $n = \infty$, ele se vor suprapune. Vom spune că *izoterma parțial reversibilă* (fără frecare și cu $n$=număr finit) la limită ($n = \infty$) se suprapune peste *izoterma reversibilă* ($pV$=const.). Se va reaminti acest pasaj în cap. 5, cînd se va introduce noțiunea de *entropie*. Înainte de a face „pasul decisiv" de trecere la limită în formula (4.20) să scriem



I expresia *lucrului mecanic* și a *căldurii parțial reversibile* de destindere 44′33″22″11″0 (fig. 12):

$$L^{dest.\ izot.}_{parţial.\ rev.} = Q^{dest.\ izot.}_{parţial.\ rev.} = L_{11''0} + L_{22''1} + L_{33''2} + \ldots$$

$$= p_0 \cdot \Delta V_1^{dest.} + p_1 \cdot \Delta V_2^{dest.} + p_2 \cdot \Delta V_3^{dest.} + \ldots \qquad (4.21)$$

Se constată că:

$$\begin{aligned} L_{11''0} &= L_{00'1} - \Delta p_1 \cdot \Delta V_1 \\ L_{22''1} &= L_{11'2} - \Delta p_2 \cdot \Delta V_2 \\ L_{33''2} &= L_{22'3} - \Delta p_3 \cdot \Delta V_3 \end{aligned} \qquad (4.22)$$

$$\sum_{i=1}^{n} L_i^{dest.\ izot.} = \sum_{i=1}^{n} L_i^{cpr.\ izot.} - \sum_{i=1}^{n} \Delta p_i \cdot \Delta V_i \; . \qquad (4.23)$$

Dar ultima sumă este tocmai aria hașurată (fig. 12), adică *efectul remanent al ciclului izoterm comprimare-destindere*, deci:

$$\Sigma \Delta p_i \cdot \Delta V_i = \frac{G}{nA} \cdot \Delta V^{cpr}_{total} = \frac{G}{nA} \cdot \Delta V^{dest}_{total} =$$

$$= \frac{G}{nA} (\Delta V_1 + \Delta V_2 + \ldots + \Delta V_n).$$

Ecuația (4.23) se mai poate scrie, în final, înlocuind lucrurile mecanice cu căldurile (deoarece $\Delta U = 0$):

$$Q^{dest.\ izot.}_{parţial.\ rev.} = Q^{cpr.\ izot.}_{parţial.\ rev.} - \frac{G}{nA} \cdot \Delta V_{total} \qquad (4.24)$$

Se constată un lucru la care ne puteam aștepta. Anume cînd $n \to \infty$, ultimul termen *(efectul remanent)* devine zero, iar $Q^{dest.\ izot.}_{\substack{parţial.\ rev. \\ n \to \infty}} = Q^{cpr.\ izot.}_{\substack{parţial.\ rev. \\ n \to \infty}} = Q_{\substack{rev.\ izot., \\ n \to \infty}}$ relație vala-

bilă şi pentru lucrul mecanic. Semnificaţia grafică a acestui rezultat constă în aceea că aria (în planul $p_gV$, fig. 12) de sub transformarea de comprimare $00'11'2\ldots$, devine egală cu aria de sub transformarea de destindere $01''12''\ldots$, şi ambele devin egale cu aria de sub curba lui Boyle-Mariotte.

Revenind la formula (4.20), se observă că:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta V_i^{cpr.izot.}}{V_i}=\frac{\Delta V_1}{V_1}+\frac{\Delta V_2}{V_2}+\ldots+\frac{\Delta V_n}{V_n}=-\left[\frac{V_0-V_1}{V_1}+\right.$$

$$\left.+\frac{V_1-V_2}{V_2}+\ldots\frac{V_{n-1}-V_n}{V_n}\right]. \qquad (4.25)$$

Cu ajutorul ecuaţiei de stare a gazelor perfecte $pV=mRT$ scrisă în punctele 0, 1, 2, ... $n$, se poate scrie:

$$\frac{V_0-V_1}{V_1}=(mRT_0/p_0-mRT_1/p_1)/(mRT_1/p_1)=$$

$$=\frac{p_1-p_0}{p_0}=\frac{\Delta p}{p_0}.$$

Astfel că suma:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta V_i}{V_i}=-\sum_{i-1}^{n}\frac{\Delta p_i}{p_{i-1}}=-\left[\frac{p_1-p_0}{p_0}+\frac{p_2-p_1}{p_1}+\ldots\right.$$

$$\left.\ldots\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right]; \qquad (4.26)$$

În relaţia (4.26), conform fig. 12: $p_i=p_0+i\frac{G}{nA}$.

Cum $n$ deocamdată este un număr finit dar suficient de mare (1 000, 10 000, 100 000 etc.) astfel încît $\Delta p/p<1$, se poate recurge acum la *seria logaritmică* [relaţia (4.13)] în care $x=\Delta p/p$:



$$\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p}\right)=\frac{\Delta p}{p}-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^3-\frac{1}{4}\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^4+\ldots$$

Pentru fiecare termen al sumei $\Sigma\Delta p_i/p_{i-1}$ se poate, deci, scrie:

$$\frac{p_1-p_0}{p_0}=\ln\left(1+\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)^2-\frac{1}{3}\left(\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)^3+\ldots$$

$$\frac{p_2-p_1}{p_1}=\ln\left(1+\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)+(1/2)\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)^2-(1/3)\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)^3+$$

$$+\ldots$$

$$\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}=\ln\left(1+\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right)+(1/2)\left(\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right)^2-$$

$$-(1/3)\left(\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right)^3+\ldots$$

Însumînd termenii din membrul I, pe de o parte, şi termenii din membrul II, pe de altă parte, se obţine:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta p_i}{p_{i-1}}=(\ln\ p_1/p_0+\ln\ p_2/p_1+\ln\ p_3/p_2+\ldots+$$

$$+\ln\ p_n/p_{n-1})+(1/2)\cdot\left[\left(\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)^2+\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)^2+\ldots+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right)^2\right]-(1/3)\cdot\left[\left(\frac{p_1-p_0}{p_0}\right)^3+\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)^3+\ldots\right.$$

$$\left.+\left(\frac{p_n-p_{n-1}}{p_{n-1}}\right)^3\right]+\ldots$$

Dar $p_1-p_0=p_2-p_1=\ldots=p_n-p_{n-1}=G/nA$, și deci:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta p_i}{p_{i-1}}=\ln\left(\frac{p_1}{p_0}\cdot\frac{p_2}{p_1}\cdot\frac{p_3}{p_2}\cdot\ldots\frac{p_{n-1}}{p_{n-2}}\cdot\frac{p_n}{p_{n-1}}\right)+$$

$$+(1/2)\cdot\left[\left(\frac{G}{nAp_0}\right)^2+\left(\frac{G}{nAp_1}\right)^2+\ldots+\left(\frac{G}{nAp_{n-1}}\right)^2\right]-$$

$$-(1/3)\cdot\left[\left(\frac{G}{nAp_0}\right)^3+\left(\frac{G}{nAp_1}\right)^3+\ldots+\left(\frac{G}{nAp_{n-1}}\right)^3\right]+\ldots=$$

$$=\ln p_n/p_0+(1/2)[\ldots]-(1/3)[\ldots]+\ldots$$

Se efectuează *trecerea la limită* $n\to\infty$:

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta p_i}{p_{i-1}}=\lim_{n\to\infty}\left(\ln\frac{p_n}{p_0}\right)+(1/2)\cdot\lim_{n\to\infty}[\ldots]-$$

$$-(1/3)\cdot\lim_{n\to\infty}[\ldots]+\ldots$$

Se constată că termenii ce conțin parantezele drepte tind toți către zero odată cu creșterea lui $n$ către $\infty$. În final, se obține deci:

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta p_i}{p_{i-1}}=\ln\frac{\left(p_0+\frac{G}{A}\right)}{p_0}. \qquad (4.27)$$

Introducînd relația (4.27) în (4.26) și apoi în (4.20), rezultă formula *căldurii izoterme reversibile* și a *lucrului mecanic izoterm reversibil:*

$$L_{rev.}^{izot.}=Q_{rev.}^{izot.}=m\,R\,T_0\cdot\ln\frac{p_0}{p_0+\frac{G}{A}}. \qquad (1.28)$$



Cum între raportul presiunilor și al volumelor există relația $p_0/(p_0+G/A)=V_f/V_0$ (Boyle-Mariotte), relația (1.28) mai poate fi scrisă:

$$L_{rev}^{izot}=Q_{rev}^{izot}=m\cdot R\cdot T_0\cdot\ln(V_f/V_0)=$$

$$=p_0\cdot V_0\cdot\ln(V_f/V_0). \qquad (4.29)$$

Obținînd această formulă, s-a realizat unul dintre cele mai importante lucruri pentru termodinamică, și anume s-a eliminat necesitatea utilizării unui calorimetru (spre deosebire de căldura ireversibilă, v. § 2.4) pentru a determina *căldura izotermei.* Această mărime se poate determina, după cum se vede [relațiile (4.28) și (4.29)], prin măsurători simple de temperaturi și volume sau de presiune și volume. Evident, relația (4.29) se poate generaliza pentru o temperatură oarecare $T$, un volum inițial oarecare $V$ și un volum final oarecare $V_f$:

$$Q_{rev}^{izot}=L_{rev}^{izot}=p\cdot V\cdot\ln(V_f/V)=$$

$$=m\cdot R\cdot T\cdot\ln(V_f/V). \qquad (4.30)$$

Cînd ne uităm la această formulă simplă *nu trebuie, însă, să uităm cît de greu am ajuns la conceptul de izotermă reversibilă,* la care de fapt se referă formula. Dacă *izoterma reversibilă* este doar *o limită către care putem în principiu tinde,* atunci și $Q_{rev.}^{izot.}$ este desigur *o mărime limită* (cum de fapt am și obținut-o). Orice mărime se va obține mai departe, folosindu-ne de noțiunea de *căldură reversibilă izotermă* și de relația (4.30), va fi tot *o noțiune limită.* Acesta este exact *cazul entropiei.* Dar pînă a introduce entropia este necesară introducerea noțiunii de *adiabată reversibilă* și generalizarea noțiunii de *proces termodinamic reversibil.*

## 4.5. EFECTUL REMANENT LA ADIABATA CUASIREVERSIBILĂ. ECUAȚIA ADIABATEI IREVERSIBILE ȘI ECUAȚIILE ADIABATEI REVERSIBILE

*„În ciuda aparențelor adiabata este mai complicată decît izoterma..."*

Prin analogie cu concluziile stabilite în analiza privind *izoterma cuasireversibilă* și *reversibilă* (§ 4.1), pentru a realiza o *adiabată cuasireversibilă* este necesar să:

— se izoleze perfect cilindrul;
— se „desființeze complet" frecările;
— se fracționeze greutatea $G$ în $n$ părți egale care să se depună succesiv pe talerul pistonului la comprimare, sau să fie scoase succesiv la destindere.

În aceste condiții, se va realiza o *adiabată causireversibilă de comprimare* și o *adiabată causireversibilă de destindere*. Se poate folosi dispozitivul din fig. 12 cu singura modificare — *izolarea perfectă* a cilindrului. Se va obține o diagramă $pV$ ca în fig. 13. Conform cu cele stabilite în § 3.2.2, relația (3.17), aplicînd principiul I pentru procesul de *comprimare adiabată ireversibilă* 0—1, în urma punerii greutății $G/n$ pe talerul pistonului, se poate scrie (v. fig. 13) (neglijînd frecările și observînd că aici nu intervine $G_p$, cilindrul fiind orizontal):

$$\Delta U_{0-1}^{cpr} = m_g \cdot c_v \cdot (T_1 - T_0) = p_{atm} \cdot \Delta V_1 + \frac{G}{n} \cdot \frac{\Delta V_1}{A} = p_1 \cdot \Delta V_1. \qquad (4.31)$$



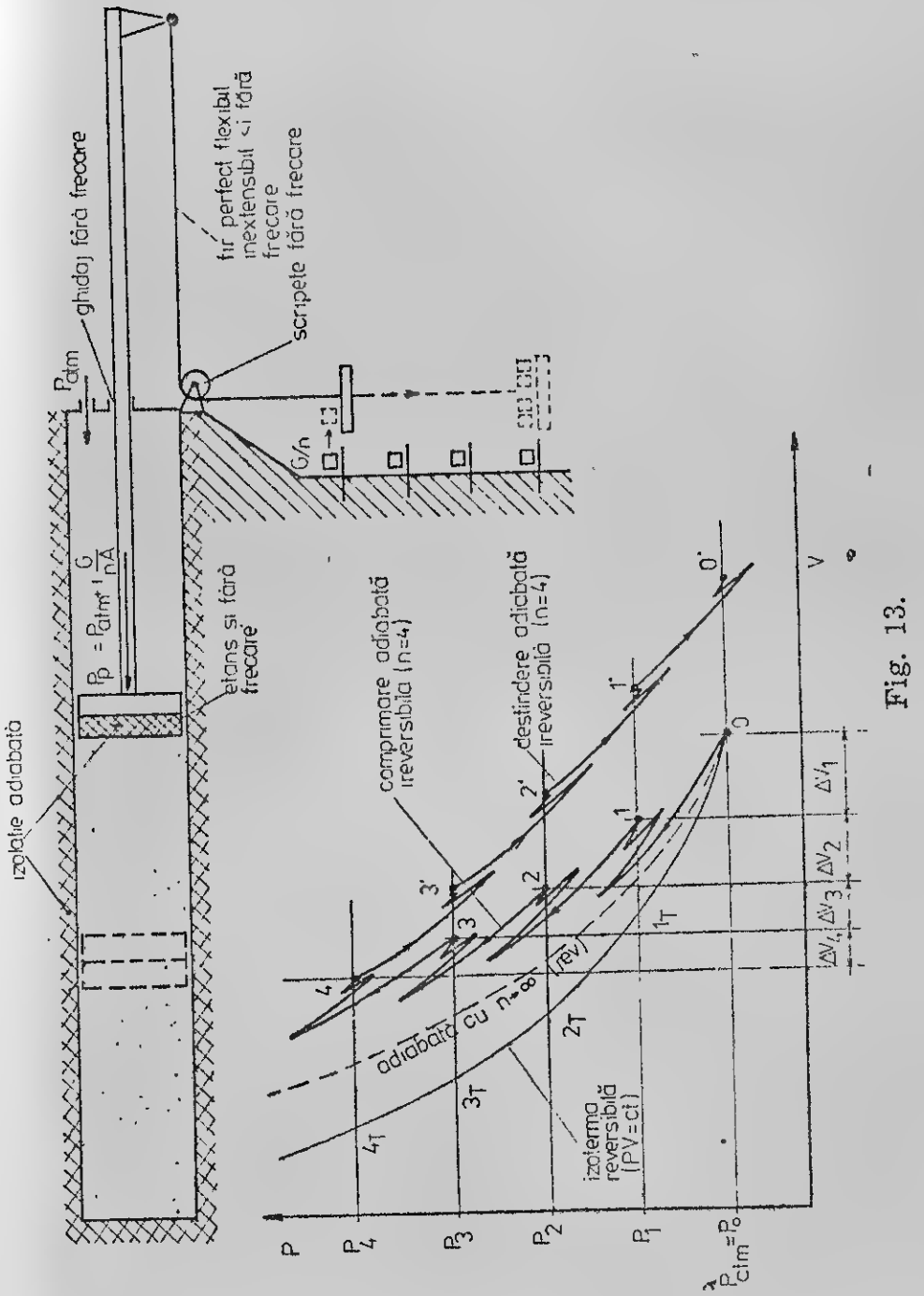



Fig. 13.

La fel se poate proceda pentru fiecare din etapele următoare:

$$\Delta U_{1-2}^{cpr} = m_g \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = p_{atm} \cdot \Delta V_2 + \\ + 2\,\frac{G}{n} \cdot \frac{\Delta V_2}{A} = p_2 \cdot \Delta V_2$$

$$\Delta U_{2-3}^{cpr} = m_g \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) = p_{atm} \cdot \Delta V_3 + \\ + 3\,\frac{G}{n} \cdot \frac{\Delta V_3}{A} = p_3 \cdot \Delta V_3$$

. . . . . .

$$\Delta U_{(n-1)-n}^{cpr} = m_g \cdot c_V \cdot (T_n - T_{n-1}) = \\ = p_{atm} \cdot \Delta V_n + n\,\frac{G}{n} \cdot \frac{\Delta V_n}{A} = p_n \cdot \Delta V_n.$$

Adunînd ecuațiile, membru cu membru:

$$\Delta U_{total}^{cpr} = \Sigma \Delta U = m_g \cdot c_V \cdot (T_n - T_0) = \\ = p_{atm}(\Delta V_1 + \Delta V_2 + \ldots + \Delta V_n) + \\ + \frac{G}{nA}(\Delta V_1 + 2 \cdot \Delta V_2 + 3 \cdot \Delta V_3 + \ldots + n \cdot \Delta V_n) = \\ = p_1 \cdot \Delta V_1 + p_2 \cdot \Delta V_2 + p_3 \cdot \Delta V_3 + \ldots + p_n \cdot \Delta V_n. \quad (4.32)$$

În timp ce la izotermă știam ecuația acestei transformări de stare ($p\,V = \text{const.}$) care rezultă banal din ecuația de stare a gazului perfect ($p\,V = m\,R\,T$), impunînd condiția $T = \text{const.}$, la adiabată situația este mult mai complicată, în ceea ce privește stabilirea ecuației transformării. În schimb se simplifică ecuația variației de energie: $\Delta U = L$. La izotermă situația era inversă — calculul căldurii era dificil: $Q^{izot} = L^{izot}$. Se observă,



însă, o analogie perfectă în ceea ce privește faptul că cele două mărimi termice $\Delta U_{ad}$ și $Q_{izot}$ se calculează prin intermediul lucrului mecanic $L$, mulțumită principiului I. În concluzie, în timp ce la izotermă efortul principal constă în a-l determina pe $Q^{izot}$, la adiabată efortul este concentrat asupra stabilirii lui $T_n^{ad}$. Pentru cine cunoaște calculul diferențial, problema este foarte simplă, reducîndu-se la integrarea unei banale ecuații diferențiale cu variabile separabile. Cine nu cunoaște acest calcul, nu poate înțelege „de unde vine ecuația adiabatei": $pV^k = \text{const.}$ (sau celelalte două $T\,V^{k-1} = \text{ct.}$; $T\,p^{(1-k)/k} = \text{const.}$) Noi nu urmărim aici de fapt să reducem problema stabilirii ecuației adiabate $p\,V^k = \text{const.}$ la un calcul banal din analiza matematică, ci mai degrabă am dori să urmărim fenomenul fizic al *adiabatei ireversibile* (cuasireversibile), formată din $n$ etape (corespunzătoare celor $n$ greutăți $G/n$, puse pe talerul pistonului) și să arătăm cum prin trecerea la limită a lui $n$ către $\infty$ „se obține mintal" un *proces adiabat reversibil*. Abia apoi se va arăta că, ecuația se referă doar la acest „proces mintal-limită" adiabat reversibil. Neînțelegerea originii fizico-matematice a „banalei" ecuații $p\,V^k = \text{const.}$, conduce adesea la concluzii false privind *sensul și originea entropiei la gazul perfect* (v. § 5.2). Tocmai aceste confuzii dorim să le evităm prin analiza ce urmează, analiză ce ar putea părea inutilă specialistului obișnuit cu calculul diferențial sau cititorului nespecialist care are unele elemente de matematici superioare. Folosirea directă a calculului diferențial „șterge cu buretele" *sensul fizic al originii entropiei și a proprietăților ei;* camuflează faptul esențial că, în introducerea noțiunilor de *izotermă reversibilă, căldură izotermă reversibilă, adiabată reversibilă* (noțiuni care se folosesc apoi pentru a introduce entropia)

se face de fapt apel în mod direct la principiul II (chiar dacă unii autori nu recunosc acest lucru în mod explicit — lucru care de fapt generează confuzii ulterioare într-o astfel de tratare), conducînd la impresia greșită că *existența entropiei gazului perfect* nu ar fi o consecință a principiului II ! În plus, creșterea entropiei în procesele reale ar apare de-a dreptul ca ceva „misterios" în flagrantă contradicție cu mecanica a cărei ecuații sînt reversibile, conducînd astfel la paradoxul ireversibilității.

Din ecuațiile (4.31) se pot afla succesiv valorile temperaturilor în punctele 1, 2, 3, . . . ,*n*.

$$p_1 \cdot |\Delta V_1| = m_g \cdot c_V \cdot (T_1 - T_0) \tag{4.33}$$

$$p_1 \cdot |V_0 - V_1| = m_g \cdot c_V \cdot (T_1 - T_0);\ p_1 V_1 = m\, R\, T_1 \tag{4.34}$$

$$p_1 \frac{m_g R T_0}{p_0} - m_g R T_1 = m_g \cdot c_V \cdot (T_1 - T_0)$$

$$\left(p_0 + \frac{G}{nA}\right) \cdot \frac{T_0}{p_0} - T_1 = (c_V/R) \cdot (T_1 - T_0);\quad c_V/R = 1/(k-1)$$

$$T_1\left(\frac{c_V}{R} + 1\right) = T_0\left[1 + \frac{G}{nAp_0} + \frac{1}{k-1}\right];\quad \frac{c_V}{R} + 1 = \frac{k}{k-1}$$

$$T_1 = T_0 \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \left[\frac{k}{k-1} + \frac{G}{nAp_0}\right] = T_0\left[1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G/nA}{p_0}\right].$$

De unde:

$$T_1/T_0 = \left[1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G/nA}{p_0}\right] \tag{4.35}$$

Din ecuația (4.31) rezultă:

$$p_2 \cdot |\Delta V_2| = m_g \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$p_2 \cdot |V_1 - V_2| = m_g \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1);\quad p_2 = p_0 + \frac{2G}{nA}$$



$$\frac{m_g R T_1}{p_1} \cdot p_2 - m_g R T_2 = m_g \frac{c_V}{R} (T_2 - T_1)$$

$$T_2\left(\frac{c_V}{R} + 1\right) = T_1\left(\frac{p_2}{p_1} + \frac{1}{k-1}\right);\quad p_2/p_1 = \frac{p_1 + (G/nA)}{p_1}$$

$$T_2 \frac{k}{k-1} = T_1\left(\frac{p_2}{p_1} + \frac{1}{k-1}\right)$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{k-1}{k} \cdot \frac{p_2}{p_1} + \frac{1}{k}\right)$$

$$T_2/T_1 = \left(1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G/nA}{p_1}\right). \tag{4.36}$$

Relația (4.36) se poate generaliza:

$$T_3/T_2 = \left(1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G/nA}{p_2}\right) \tag{4.37}$$

. . . . . .

$$T_n/T_{n-1} = \left(1 + \frac{k}{k-1} \cdot \frac{G/nA}{p_{n-1}}\right). \tag{4.38}$$

Vom face apel, acum, la formula binomului lui Newton (1.8) pentru orice $m$ și pentru $|x| < 1$. Se observă că, membrul al doilea din ecuația (4.35) are forma $(1+mx)$, unde $m = (k-1)/k$, iar $x = G/nAp_0$. Cum $n$ este un număr finit dar foarte mare, oricînd $x$, astfel definit, va îndeplini condiția $|x| < 1$ (adică pentru orice $p_0$, $G$ și $A$ finite, va exista un $n$ suficient de mare, pentru ca $|x| < 1$). Cu aceste precizări, folosind formula (4.8), se constată că relația (4.35) se poate scrie sub forma:

$$T_1/T_0 = \left[1 + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G}{nAp_0}\right] = \left(1 + \frac{G}{nAp_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} +$$

$$+ \frac{k-1}{2k^2} \cdot \left(\frac{G}{nAp_0}\right)^2 - \frac{k^2-1}{6k^3} \cdot \left(\frac{G}{nAp_0}\right)^3 + \ldots \tag{4.39}$$

dar $(1+G/nAp_0)=p_1/p_0$ și, deci, se obține în final:

$$T_1/T_0=(p_1/p_0)^{(k-1)/k}+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2-$$
$$-[(k^2-1)/6k^3]\cdot(G/nAp_0)^3+\ldots \qquad (4.40)$$

În mod analog, ecuațiile (4.36), (4.37) și (4.38) se pot scrie:

$$T_2/T_1=(p_2/p_1)^{(k-1)/k}+\frac{k-1}{2k^2}\left(\frac{G}{nAp_1}\right)^2-\frac{k^2-1}{6k^3}\cdot\left(\frac{G}{nAp_1}\right)^3+$$
$$+\ldots \qquad (4.41)$$

$$T_3/T_2=(p_3/p_2)^{(k-1)/k}+\frac{k-1}{2k^2}\left(\frac{G}{nAp_2}\right)^2-\frac{k^2-1}{6k^3}\cdot\left(\frac{G}{nAp_2}\right)^3+$$
$$+\ldots \qquad (4.42)$$

. . . . . .

$$T_n/T_{n-1}=(p_n/p_{n-1})^{(k-1)/k}+\frac{k-1}{2k^2}(G/nAp_{n-1})^2-$$
$$-\frac{k^2-2}{6k^3}(G/nAp_{n-1})^3+\ldots \qquad (4.43)$$

Înmulțim membru cu membru ecuațiile (4.40)—(4.43):

$$(T_1/T_0)\cdot(T_2/T_1)\cdot(T_3/T_2)\ldots(T_n/T_{n-1})=$$
$$[(p_1/p_0)\cdot(p_2/p_1)\cdot(p_3/p_2)\ldots(p_n/p_{n-1})]^{(k-1)/k}+$$
$$+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2](p_2/p_1)^{(k-1)/k}+$$
$$+(p_3/p_2)^{(k-1)/k}+\ldots+(p_n/p_{n-1})^{(k-1)/k}]+$$
$$+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_1)^2\cdot[(p_1/p_0)^{(k-1)/k}+$$
$$+(p_3/p_2)^{(k-1)/k}+\ldots+(p_n/p_{n-1})^{(k-1)/k}]+\ldots$$



Făcînd simplificările cu $T$ și $p$ se obține:

$$T_n/T_0=(p_n/p_0)^{(k-1)/k}+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2\cdot[\ldots]+$$
$$+[(k-1)/2k^2](G/nAp_1)^2\cdot[\ldots]+\ldots \qquad (4.44)$$

Se trece la limită $n\to\infty$:

$$\lim_{n\to\infty}(T_n/T_0)=\lim_{n\to\infty}(p_n/p_0)^{(k-1)/k}+$$
$$+\lim_{u\to\infty}[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2\cdot[\ldots]+\ldots$$

Se observă că, în cea de a doua paranteză dreaptă (a membrului din dreapta) sînt $(n-1)$ termeni care fiecare dintre ei tinde către 1 cînd $n\to\infty$, deoarece $p_1=p_0+G/nAp_0$; $p_2=p_1+G/nAp_1$; $p_3=p_2+G/nAp_2$, etc. Prin urmare toate aceste paranteze drepte vor tinde către $(n-1)$. Dar pentru numere $n$ foarte mari (10 000, 100 000 etc.), $n-1\simeq n$. Rezultă: $\lim_{n\to\infty}[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2\cdot[\ldots]=$ $\lim_{n\to\infty}[(k-1)/2k^2]\cdot(G/nAp_0)^2\cdot n=0$. În mod analog, se poate arăta că toți ceilalți termeni din membrul doi al ecuației tind către rezo cînd $n\to\infty$. În consecință, se obține *ecuația adiabatei reversibile:*

$$T/T_0=(p/p_0)^{(k-1)/k}. \qquad (4.45)$$

Se observă că, atunci cînd $n\to\infty$, adiabata de comprimare se suprapune peste cea de destindere. Procesul *devine la limită* reversibil. Nu va rămîne nici un *efect remanent* în mediul ambiant, iar sistemul va reveni la starea inițială. Numai cu aceste precizări este valabilă ecuația (4.45). Ori de cîte ori se va folosi această ecuație sau orice altă ecuație care rezultă din ea, va trebui să ne aducem aminte cum s-a obținut, *printr-o trecere la limită* $n\to\infty$, ceea ce este evident un *pro-*

*cedeu mintal* (ideal). Folosindu-se ecuația de stare a gazelor perfecte, scrisă în starea inițială și finală, $p_0V_0=mRT_0$ și $pV=mRT$, din care se scot mai întîi temperaturile $T_0$ și $T$ care înlocuite în ecuația (4.45) duc la ecuația adiabatei reversibile în coordonate $p$, $V$:

$$p_0V_0^k=pV^k; \tag{4.46}$$

apoi din ecuațiile de stare respective se explicitează presiunile care înlocuite în ecuația (4.45) duc la ecuația adiabatei reversibile, în coordonate $T$, $V$:

$$T_0V_0^{k-1}=TV^{k-1}. \tag{4.47}$$

Calea urmată aici s-ar putea să pară greoaie și inutilă pentru specialistul obișnuit cu calculul diferențial și integral. Cunoscătorul calculului diferențial ar fi integrat imediat ecuația diferențială a adiabatei care rezultă din principiul I, punînd condiția $\delta Q_{rev}=0$:

$$\delta Q_{rev}=m_g\cdot c_V\cdot dT+p\cdot dV=0; \qquad p=m_gRT/V$$
$$dT/T+(R/c_V)\cdot(dV/V)=0 \tag{4.48}$$

dar $R/c_V=k-1$

atunci: $dT/T+(k-1)\cdot dV/V=0$,

de unde: $\ln(TV^{k-1})=\ln$ const. și deci $TV^{k-1}=$const. Din această ultimă ecuație obținută, folosind ecuația de stare a gazelor perfecte, se obțin ecuațiile adiabatei în $T$, $p$: $Tp^{(1-k)/k}=$const. și $pV^k=$const. Vom arăta că această cale, bazată pe calculul diferențial, „camuflează" originea ideală (prin abstractizare și trecerea la limită) a *adiabatei reversibile* ceea ce are drept urmare neînțelegerea *originei și comportării entropiei* (creșterea sa în procesele reale-ireversibile). Astfel, după ce prin trecerea la limită ($n\to\infty$ în procedeul nostru, sau prin integrare în procedeul clasic) „se scoate timpul" din termodinamica reversibilă, reîntoarcerea la procesele reale-ireversibile „pare să surprindă" prin corelația ce se descoperă că există între timp și entropie. Anume, entropia crește întotdeauna în timp în procesele adiabate ireversibile. Cu alte cuvinte „se stabilește" o corelație între *sensul unic al timpului* și *sensul evoluției entropiei* (care întotdeauna crește). Avantajul căii urmate de noi aici, în stabilirea ecuației adiabatei reversibile, constă în aceea că am stabilit de fapt mai întîi *ecuația adiabatei ireversibile* (4.44) care abia ulterior s-a trecut la limită. Procedeul clasic (prin integrare directă a ecuației 4.48) nu poate conduce la o ecuație a adiabatei ireversibile. Dispunînd de *ecuația adiabatei ireversibile* (4.44), se va putea arăta (cap. 6) care este *originea creșterii entropiei în procesele adiabate ireversibile și care este semnificația fizică a acestei creșteri*. În acest fel, sperăm să putem elucida „misterul" ce planează asupra creșterii entropiei și a corelației sale cu unidirecționalitatea timpului (ireversibilitatea timpului).

Dacă $n$=finit, dar foarte mare, astfel încît $(n-1)\simeq n$, ecuația (4.44) se poate scrie cu o foarte bună aproximație:

$$T_n^{irev}/T_0=(p_n/p_0)^{(k-1)/k}+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/n\,A\,p_0)^2\cdot n+$$
$$+[(k-1)/2k^2]\cdot(G/n\,A\,p_1)^2\cdot n+\ldots$$
$$+[(k-1)/2k^2](G/n\,A\,p_n)^2\cdot n;$$

aceasta deoarece s-au neglijat termenii care conțin $(1/n)^3$, $(1/n)^4$, ei fiind foarte mici în comparație cu $(1/n)^2$, întrucît $n$ este foarte mare. Din ultima ecuație se poate exprima temperatura finală în urma procesului adiabat ireversibil:

$$T_n^{irev}=T_0(p_n/p_0)^{(k-1)/k}+T_0[(k-1)/2k^2]\cdot[G^2/n\,A^2]\cdot[1/p_0^2+$$
$$+1/p_1^2+1/p_2^2+\ldots 1/p_n^2].$$

Din ecuația adiabatei reversibile (4.45) se constată că primul termen din membrul doi al ecuației (4.49) este egal cu $T^{rev}$ :

$$T_n^{irev}=T^{rev}+T_0\frac{k-1}{2k^2}\cdot\frac{G^2}{n\,A^2}\sum_{i=0}^{n}(1/p_i)^2. \qquad (4.50)$$

Termenul al doilea este esențialmente pozitiv și rezultă:

$$T_{n,\,ad}^{irev}>T_{ad}^{rev}. \qquad (4.51)$$

Acest rezultat este valabil indiferent dacă procesul este de comprimare sau destindere (adiabată); el este esențial pentru înțelegerea creșterii entropiei (cap. 6).

În fig. 14*a* s-a reprezentat comparativ în diagrama $pV$ o izotermă reversibilă ($pV$=const.) 0—$1_T$, o izotermă total ireversibilă ($n$=1), o adiabată reversibilă ($pV^k$=const.) 0—$1_{ad.rev.}$ și o adiabată total ireversibilă ($n$=1)0—$1_{ad.irev.}$. Apoi în fig. 14*b* s-a reprezentat același lucru dar pentru $n$=2. Se constată un lucru foarte interesant și important. În timp ce la izotermă, starea finală este aceeași $1T$ (respectiv $2T$) indiferent de faptul că izoterma este reversibilă ($n\to\infty$) sau ireversibilă (chiar total ireversibilă $n$=1), la adiabată punctul corespunzător stării finale diferă, funcție de faptul că adiabata este reversibilă ($1_{ad.rev.}$, respectiv $2_{ad.rev.}$) sau ireversibilă ($1_{ad.irev}$, respectiv $2_{ad.irev}$).

Tratarea clasică a adiabatei reversibile nu spune nimic despre adiabata ireversibilă. Calea folosită aici permite precizarea atît calitativă cît și cantitativă a poziției punctului $1_{ad.irev.}$ (și $2_{ad.irev.}$ etc.) pentru orice va-



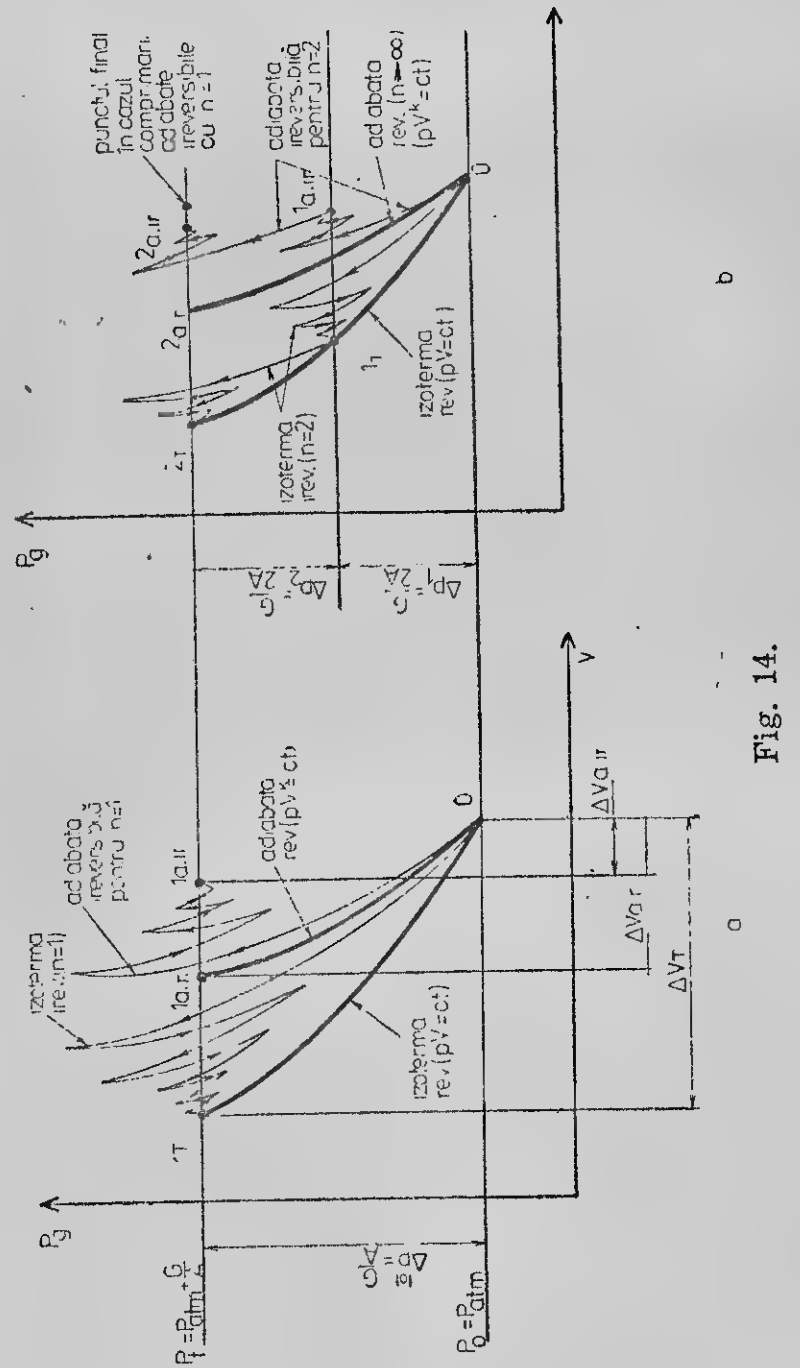



Fig. 14.

loare a lui $n$. Conform cu ecuația adiabatei ireversibile (4.50), pentru orice $n$ finit (diferit de $\infty$) punctul $1_{ad.irev.}$ (respectiv $2_{ad.irev.}$ etc.) se află în dreapta punctului $1_{ad.rev.}$ (respectiv $2_{ad.rev.}$ etc.). Cu cît $n$ este mai mic (cel mai mic $n=1$), adiabata respectivă este mai ireversibilă (pentru $n=1$ este total ireversibilă). Cu cît $n$ este mai mare, punctul corespunzător stării finale a adiabatei ireversibile se deplasează spre stînga, iar la limită, cînd $n \to \infty$, punctul respectiv tinde spre starea finală a adiabatei reversibile ($2_{ad.irev.} \to 2_{ad.rev.}$). Acest rezultat este esențial pentru înțelegerea părții a doua a principiului II, anume *creșterea entropiei în procesele adiabate ireversibile* (cap. 6).

## 5. ENTROPIA. PRIMA LATURĂ A PRINCIPIULUI II

*„Ce să fie oare acea perlă prețioasă (dar mult controversată) a termodinamicii, numită atît de misterios de către Clausius — ENTROPIE ...?“*

Am ajuns cu greu la acest capitol în care dorim să arătăm de fapt *ce este entropia.* Misiune extrem de grea pe care ne-am asumat-o cu bună știință, dar fără să intuim de la început toate piedicile ce ne vor sta în cale pentru a ajunge în sfîrșit să putem spune pur și simplu: „*entropia este ...*“.

Vă amintiți desigur ce este o definiție în sensul logicii formale (aristotelice): *precizarea genului proxim și a diferențelor specifice.* Recurgînd la o astfel de definiție ne putem întreba *care este genul proxim al entropiei?* Foarte simplu: veți găsi în orice manual — *entropia este o mărime de stare.* Care sînt *diferențele specifice* față de toate celelalte mărimi de stare ($p$, $V$, $T$ etc.)? La fel de simplu: „entropia are următoarele proprietăți:

a. Se definește matematic prin relația: $dS=\delta Q_{rev.}/T$;
b. Este o mărime aditivă: $S_{sistem}=S_A+S_B$;
c. Crește în procesele adiabate ireversibile: $dS_{ad.irev.}>0$;
d. Este constantă în procesele adiabate reversibile: $dS_{ad.rev.}=0$.

Acestea sînt diferențele specifice ale entropiei [9].

Ceea ce s-a scris mai sus reprezintă de fapt *enunțul cel mai general al principiului II,* și anume:

*„există o mărime de stare numită entropie, notată cu S, care are următoarele proprietăți: a, b, c, d“* [11]. Pentru specialist se pare că această definiție este suficientă. Oare începătorul în știința termodinamicii va fi satisfăcut dacă ne vom opri la această definiție? „Noi ne-am făcut datoria, asta este entropia. Ați înțeles sau nu, noi nu mai avem nimic de adăugat ...“, am putea gîndi ajunși la cap. 5. Nu am gîndit așa! Dovada este tot ceea ce ați citit pînă aici și ceea ce urmează. Totul a fost gîndit și scris pentru un cititor curios, răbdător, perseverent și atent, dar care nu se mulțumește cu definiția de mai sus și ar dori să pătrundă mai adînc sensul entropiei.

## 5.1. UN PARAGRAF SCRIS ÎN ONOAREA SPECIALISTULUI CARE DIN ÎNTÎMPLARE SAU DIN CURIOZITATE VA CITI ACEASTĂ CĂRTICICĂ. DESPRE DISPUTELE AFFANASIEVA— PLANCK ȘI AFFANASIEVA — CARATHÉODORY PRIVIND CELE DOUĂ LATURI ALE PRINCIPIULUI II ȘI EXISTENȚA ENTROPIEI LA GAZELE PERFECTE

*„Cunoștințele elementare de calcul diferențial și integral sînt suficiente pentru a înțelege acest paragraf. Cine nu le are încă, poate trece direct la paragraful următor ...“*

Deoarece toate raționamentele noastre de pînă acum s-au referit la gazul perfect, rezultă că *entropia* despre care vom vorbi mai jos va fi de fapt *entropia*



*gazului perfect*. Unii termodinamicieni au impresia că existența entropiei gazului perfect ar fi ceva banal care rezultă foarte simplu din faptul că expresia căldurii din principiul I are un factor integrant:

$$\delta Q_{rev.}=m\,c_V\cdot dT+mRT\cdot\frac{dV}{V}=T\cdot d[mc_V\ln T+mR\ln V]=$$

$$=T\cdot dS_{g\,p.} \qquad (5.1)$$

și că numai existența entropiei gazului real ar fi ceva interesant și important care ar rezulta într-adevăr ca o consecință a principiului II. De aceea foarte multe cărți și manuale de termodinamică evită să introducă entropia doar pentru gazul perfect și dau o demonstrație „mai generală“ care conduce la *entropia gazului real* (de exemplu, folosind schema clasică Carnot—Clausius, adică: se studiază ciclul Carnot cu gaz real, se demonstrează teorema lui Carnot referitoare la independența randamentului Carnot de natura agentului și dependența numai de temperaturi, se scrie integrala lui Clausius pentru un ciclu oarecare reversibil cu gaz real și în fine, se introduce noțiunea de entropie a gazului real). Origina prejudecății că *entropia gazului perfect* ar fi ceva banal, fără legătură directă cu principiul II, rezidă în *simplitatea aparentă* a formulei (5.1). De ce subliniem că este vorba doar de o simplitate aparentă? Deoarece specialistul este foarte adesea atît de obișnuit cu această formulă încît este tentat să „uite“ adesea originea ei; „se uită“ de fapt ce înseamnă $\delta Q_{rev.}$ și $\delta L_{rev.}$, anume că aceste noțiuni nu se pot introduce riguros fără a apela la unul dintre enunțurile „primitive“ (empirice, în cuvinte) ale principiului II (de exemplu, cel al lui Clausius — „căldura trece de la sine numai de pe un corp cald

pe unul rece"). În acest fel entropia gazului perfect apare ca și cum ar prezenta o excepție față de toate celelalte corpuri pentru care ar fi strict nevoie de principiul II pentru a le introduce entropia. De remarcat că există o dispută celebră în legătură cu această problemă. Însuși Max Planck care a elaborat una dintre cele trei scheme clasice de tratare a principiului II [9, 11, 3] a căzut „victimă" tentației de a arăta că din relația (5.1) rezultă în mod „banal" entropia gazului perfect, fără a apela la principiul II, apoi a generalizat acest concept pentru orice alt corp (gaz real, lichid, solid), folosind principiul II [12, 13]. Această „schemă de tratare" a principiului II a fost criticată de Affanasieva în 1928 (remarcați anul!), după care Planck și-a modificat tratarea principiului II, scriind o nouă ediție a tratatului său de termodinamică în care introduce entropia tot prin factor integrant, dar direct pentru un corp oarecare (de exemplu gaz real). Carathéodory a arătat, însă, că pentru un corp oarecare expresia (5.1) $\delta Q_{rev.}=\mathrm{d}U+p\cdot\mathrm{d}V$ are întotdeauna un factor integrant și deci nici în acest caz nu ar fi nevoie de principiul II pentru a introduce noțiunea de entropie [14, 15]. Dar constatăm că și Carathéodory a greșit, dacă se ține cont de tot ceea ce am spus mai sus despre $\delta Q_{rev.}$ și $\delta L_{rev.}$, anume *nu se pot introduce riguros aceste noțiuni fără a apela la principiul II.* Cel mai adesea se face acest lucru în mod tacit, admițînd anumite lucruri „ca de la sine înțelese", lucruri care la o analiză mai atentă rezultă că sînt direct legate de principiul II. Dealtfel, Carathéodory a fost criticat la rîndul său de Planck și de Affanasieva, pentru că nu a acordat destulă însemnătate părții a doua a principiului II, adică *creșterea entropiei în procesele ireversibile* și a pus prea mult ac-



centul pe prima parte a principiului II — *existența entropiei.* Neglijînd partea a doua (ireversibilitatea), este lesne de înțeles de ce Carathéodory (să nu se uite că a fost matematician și nu fizician) a pus mai puțin preț pe sensul fizic al noțiunilor de *căldură reversibilă* și *lucru mecanic reversibil* care, după cum am arătat, implică ireversibilitatea, ele fiind „obținute" *doar la limita acestor procese ireversibile.*

În concluzia acestui paragraf, constatăm că Planck a scos în evidență mai ales partea a doua a principiului II *(creșterea entropiei),* iar Carathéodory mai ales partea întîia a principiului II *(existența entropiei).* Affansieva a avut marele merit de a sublinia faptul că *principiul II are două laturi,* ambele la fel de importante, lucru care a fost ulterior acceptat și însușit de către toți termodinamicienii. A rămas totuși în suspensie problema, mai sus menționată, a existenței entropiei gazului perfect pe care ne permitem să credem că am pus-o aici și în alte ocazii [3, 4, 5] în adevărata ei lumină.

## 5.2. SĂ REVENIM LA ÎNTREBAREA CARE NE FRĂMÎNTĂ: CE ESTE ENTROPIA (GAZULUI PERFECT)?

> *„Atîta timp cît vorbim despre procese reversibile, să nu uităm că l-am făcut pe n să treacă la limita ∞ . Ne aflăm, deci, într-o lume ideală, atemporală..."*

Pentru a introduce noțiunea de *entropie* vom folosi o cale originală. Nu facem acest lucru de dragul de a fi cu tot dinadinsul originali, ci am încercat să

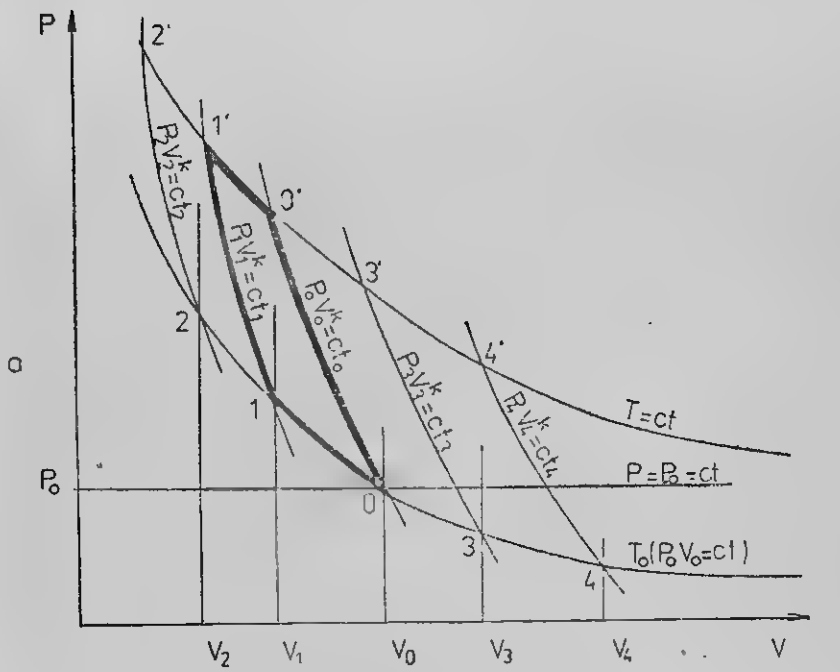
„netezim" cît mai mult cu putință (pe măsura priceperii noastre) *calea spre înțelegerea acestui concept*, dificil chiar și pentru specialist nu numai pentru începător. Să ne amintim ce ne învăța Lord Kelvin prin citatul de la începutul paragrafului 1.3. Pentru *a înțelege* trebuie să găsim un *model mecanic*. I-am urmat sfatul și am elaborat cele *două modele mecanice* (prezentate anterior) *pentru izoterma și adiabata reversibilă* (v. fig. 12 și 13). Acum vom face uz de ele pentru a introduce un concept la fel de ideal, *entropia*, parcurgînd următoarele etape:

**a.** Reprezentarea unei familii de adiabate reversibile în planul $pV$ intersectate de izoterma reversibilă $T_0$ (fig. 15*a*);

**b.** Ne întrebăm: nu cumva există posibilitatea de a construi o diagramă mai simplă dar care să reprezinte același lucru ca și fig. 15*a*? Răspunsul este elementar. Evident, dacă se va lua una din axe $T$ în loc de $p$ se va obține o diagramă $TV$ în care izotermele se vor reprezenta extrem de simplu ca linii orizontale. Adiabatele vor rămîne încă „destul de complicate", fiind exprimate de funcție $TV^{K-1}$=const. (fig. 15*b*).

**c.** Continuăm să ne punem întrebări pe aceeași linie a simplificării diagramelor: nu cumva se poate construi o diagramă și mai simplă în care nu numai izotermele să se reprezinte prin linii drepte dar și adiabatele? V-ați putea întreba: de ce să căutăm o astfel de diagramă? Pentru că, după cum presupunem că știți, *ciclul de perfecțiune maximă este ciclul Carnot format din două izoterme și două adiabate reversibile*. Dacă se găsește o astfel de diagramă în care izotermele și adiabatele se reprezintă foarte ușor prin





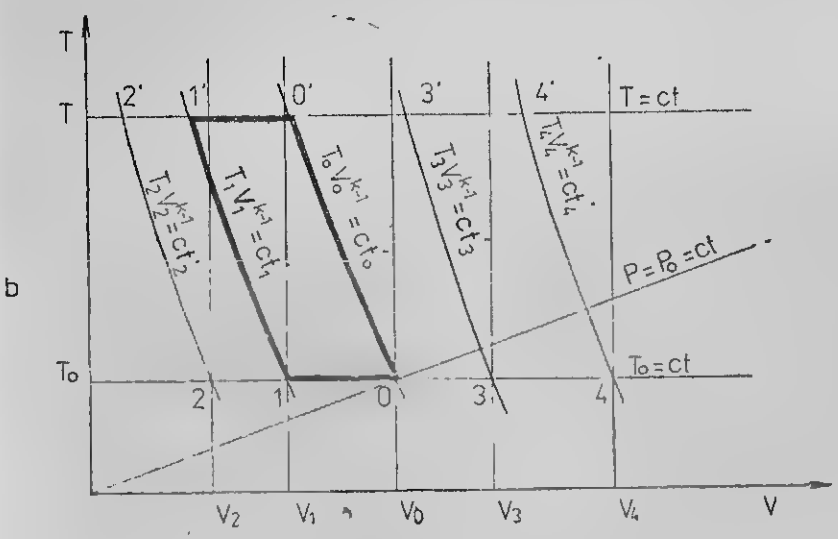




Fig. 15.

linii drepte, rezultă că s-a găsit de fapt un lucru simplu și totodată foarte util pentru inginerul termotehnician, anume o diagramă în care *ciclul Carnot reversibil* (care în *pV* apare destul de complicat) se va reprezenta printr-un dreptunghi. În acest mod, atît descrierea proceselor termodinamice dintr-un ciclu Carnot, cît și efectuarea unor calcule inginerești referitoare la acesta devin mai simple decît în diagrama mecanică *pV*. Fără să intrăm în amănunte, menționăm faptul că, într-o astfel de diagramă nu numai ciclul de perfecțiune maximă (Carnot) se va reprezenta foarte simplu, dar și *ciclurile teoretice ale mașinilor termice* (motoare, turbine, instalații frigorifice) vor prezenta anumite simplificări și facilități de calcul față de diagrama *pV*. Prin urmare, căutarea acestei diagrame are *un temei foarte practic* și nu este nici pe departe rodul unor speculații pur teoretice; se urmărește găsirea unui instrument de lucru util atît pentru explicarea fenomenelor din mașinile termice, cît și pentru ușurarea calculelor de proiectare a acestor mașini.

Se constată că, un ciclu Carnot 011′0′0 din diagrama *pV* s-a simplificat trecînd la diagrama *TV* (fig. 15). Dorim, deci, să simplificăm și mai mult această reprezentare grafică a ciclului Carnot. Cînd vorbim acum, însă, de ciclul Carnot să nu uităm că el *se poate realiza numai mintal,* căci pentru fiecare fază a sa trebuie ca $n \to \infty$. Pentru a ilustra cît de complicat din punct de vedere conceptual este ciclul Carnot, s-a reprezentat în fig. 16 și 17 modul în care „ne putem apropia“ de un astfel de ciclu. Cum fiecare fază implică *trecerea la limită* ($n \to \infty$) și deci *un timp infinit,* parcurgerea întregului ciclu va cere la rîndul său un timp infinit. Aceasta este echivalent cu a spune de fapt că



*ciclul Carnot reversibil există doar într-o lume ideală, atemporală* ... (ceea ce s-a subliniat în motoul acestui paragraf).

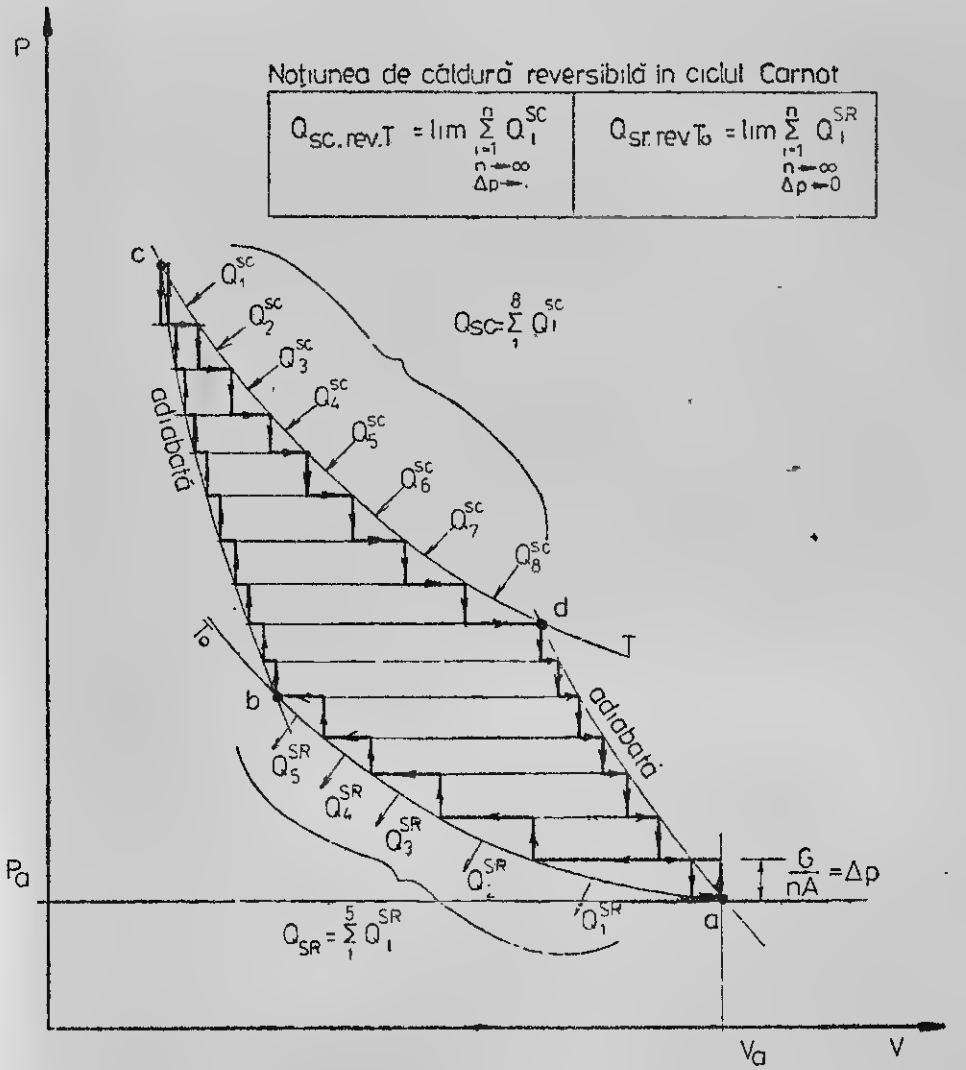



Fig. 16.

**d.** Sîntem pregătiți pentru introducerea noțiunii de *entropie empirică* ca *orice mărime de stare care în decursul unui proces adiabat reversibil se menține constantă.* Dacă se privește fig. 15, se constată că în lungul

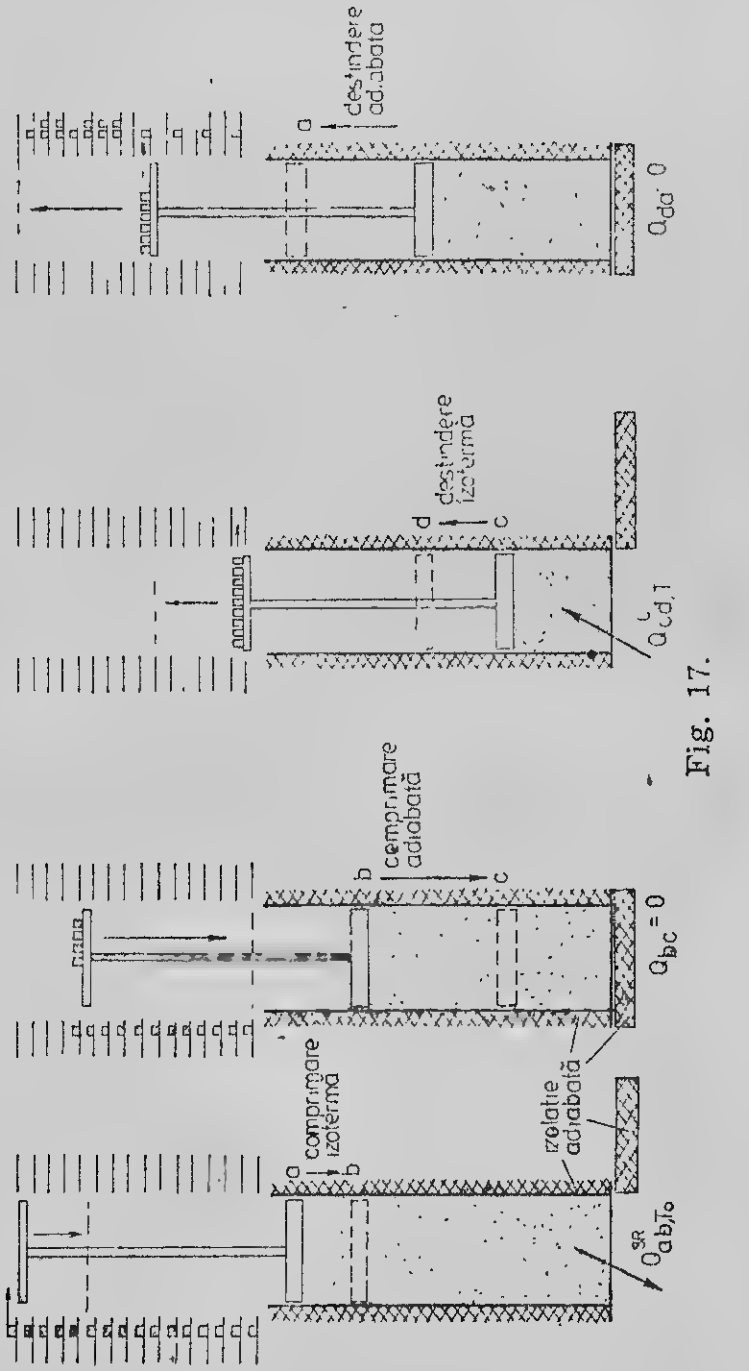



Fig. 17.

fiecărei adiabate s-a scris, în $pV$: $p_1V_1^k = \text{const.}_1$; $p_2V_2^k = \text{const.}_2$ etc.; iar în $TV$: $T_1V_1^{k-1} = \text{const.}'_1$; $T_2V_2^{k-1} = \text{const.}''_2$ etc. Se observă că, dezideratul de a construi o diagramă în care ciclul Carnot să se reprezinte simplu se poate realiza imediat, dacă se alege una din axe $T$, iar cealaltă (în locul volumului $V$) tocmai *entropia empirică,* adică acea mărime care se menține constantă de-a lungul adiabatei: $pV^k$; $TV^{k-1}$ sau $Tp^{(1-k)/k}$, conform cu *ecuațiile adiabatei reversibile* (v. § 4.5.). Desigur, ar trebui să fim foarte mulțumiți că s-a găsit o diagramă în care *ciclul Carnot reversibil* se prezintă atît de simplu (un dreptunghi), dar pe de altă parte, se constată că există, din păcate, cel puțin trei asemenea diagrame (fig. 18). De unde *doream o singură diagramă în care adiabatele să fie reprezentate tot prin linii drepte ca și izotermele în*

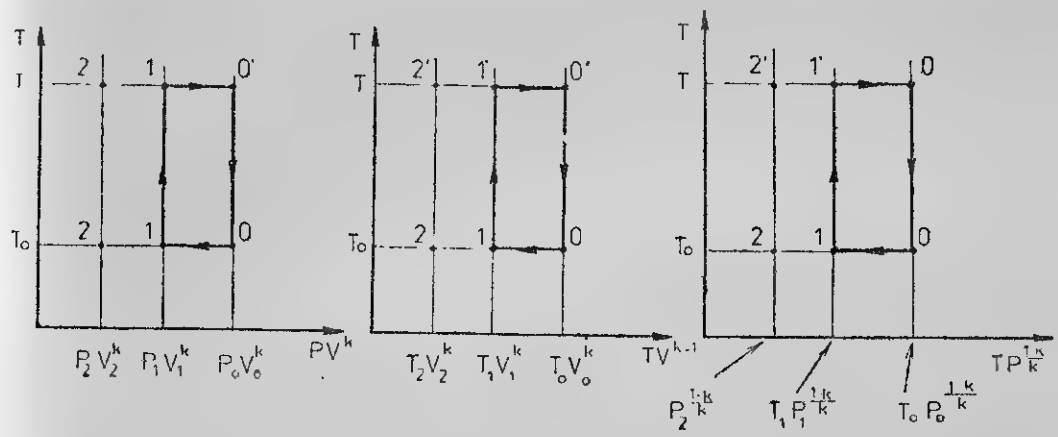



Fig. 18.

*TV, ne trezim acum cu trei astfel de diagrame.* Care s-o alegem dintre ele? După ce criterii să se facă alegerea? Care este *mai bună?* Din ce punct de vedere se poate aprecia că una dintre ele e mai bună decît alta? Surpriza va fi și mai mare cînd vom constata că *există, de fapt, o infinitate de entropii empirice;* pentru că orice

funcție de cele trei mărimi adoptate ca axe orizontale din fig. 18 vor fi la rîndul lor „la fel de bune" pentru a reprezenta ciclul Carnot reversibil ca un dreptunghi. Adică funcțiile: $F_1\,(pV^k)$; $F_2\,(TV^{k-1})$; $F_3\,(Tp^{(1-k)/k})$ unde $F_1$, $F_2$ și $F_3$ sînt funcții oarecare, ele vor fi toate „candidate", la fel de îndreptățite la titlul de *entropie empirică*. De exemplu, s-ar putea adopta funcțiile: $(pV^k)^2$; $(pV^k)^{1/2}$; $(pV^k)^3$; $\ln(pV^k)$; $(TV^{k-1})^2$; $\ln(TV^{k-1})$; $k(pV^k)$; $(k-1)\cdot\ln(pV^k)$; $m_g\cdot\ln(pV^k)$; $m_g\cdot c_V\cdot\ln(TV^{k-1})$; $m_g\cdot c_p\cdot\ln(TP^{(1-k)/k})$; $m_g\cdot c_V\cdot\ln(pV^k)$; etc. Cititorul poate „inventa" singur o listă infinită de astfel de funcții. Dar „o mare invenție" este aceea care dintr-o infinitate de posibilități alege una singură care prezintă anumite avantaje fiind, astfel, mai bună decît toate celelalte.

e. *Această „alegere" nu se poate face decît o singură dată și ea a fost făcută de Clausius în 1854* [17], cînd a introdus noțiunea de *entropie absolută*. Nu cunoaștem și nu vom cunoaște niciodată „intimitatea raționamentelor" care l-au condus pe Clausius la această alegere. Modul în care Clausius a introdus această noțiune a devenit unul dintre cele trei scheme clasice de tratare a principiului II. După cum am mai spus deja, nu vom folosi însă această cale care pentru începător este prea abstractă și, în plus, folosește noțiuni matematice care îl depășesc (integrala ciclică a lui Clausius). Vom da rezultatul „alegerii" lui Clausius și apoi vom arăta ce *avantaje* prezintă această alegere. Anume, din lista funcțiilor de mai sus, Clausius a ales ultimele trei (pe care le-am subliniat) și care, oricine își dă imediat seama, sînt echivalente între ele, diferind doar printr-o constantă. Astfel, dacă se înlocuiește în $m_g\cdot c_V\cdot\ln(TV^{k-1})$ și în $m_g\cdot c_p\cdot\ln(Tp^{(1-k)/k})$, temperatura scoasă din ecuația de stare a gazului perfect $T=pV/m_gR$, se obține:



$$S_g=m_g\cdot c_V\cdot\ln(TV^{k-1})=m_g\cdot c_V\cdot\ln(pV^k/m_gR)=$$
$$=m_g\cdot c_V\cdot\ln(pV^k)\ -\ \text{const.};\qquad (5.1.a.)$$
$$S_g=m_g\cdot c_p\cdot\ln(Tp^{(1-k)/k})=$$
$$=m_g\cdot c_V\cdot k\cdot\ln(Vp^{1/k}/m_gR)=m_g\cdot c_V\cdot\ln(pV^k)-$$
$$-m_g\cdot c_V\cdot\ln(m_gR^k)=m_g\cdot c_V\cdot\ln(pV^k)-\text{const.}\ (5.1.b.)$$

Dacă ne-am convins de echivalența celor trei funcții pe care le vom numi *entropia absolută a gazului perfect*, notată cu $S_g$, vom constata, totodată, că această mărime nu se poate defini decît cu aproximație de o constantă (în tratarea matematică riguroasă aceasta este o con-

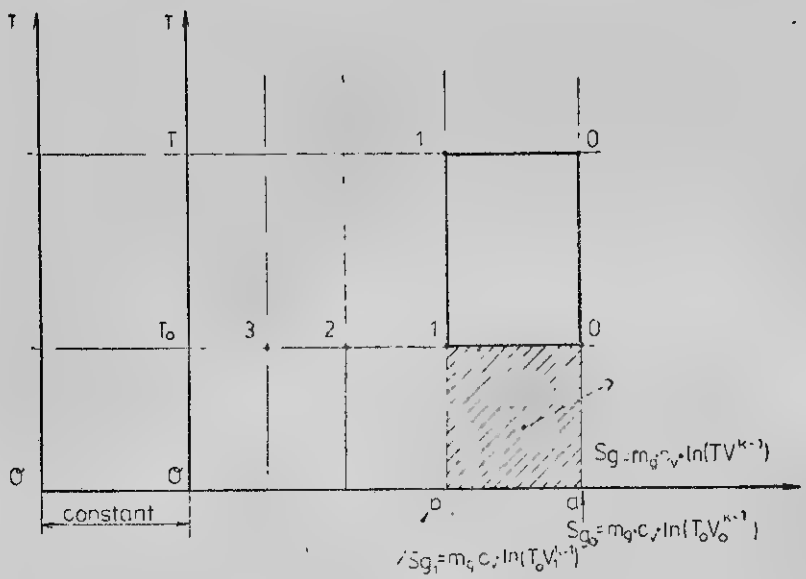



Fig. 19.

stantă de integrare). Dar dacă ne amintim, că am pornit de la intenția de a construi o diagramă în care să se reprezinte ciclul Carnot reversibil, se vede că în această reprezentare constanta respectivă nu joacă nici un rol decît acela al deplasării originii, ceea ce nu îm-

piedică cu nimic reprezentarea ciclului sau a oricărei adiabate și izoterme (fig. 19). Totodată fig. 19 oferă posibilitatea „motivării" alegerii făcute de Clausius. Ne întrebăm ce semnificație are oare aria hașurată, de sub izoterma reversibilă 0—1. Cu datele din figură ea se calculează imediat:

$$\text{aria } a01b = T_0(S_{g0} - S_{g1}) =$$
$$T_0 \cdot m_g \cdot c_V \cdot \ln[(T_0 V_0^{k-1})/(T_0 V_1^{k-1}] =$$
$$= T_0 \cdot m_g \cdot R \cdot \ln(V_0/V_1), \qquad (5.2)$$

unde s-a ținut cont de faptul că $c_V(k-1)=R$.

Dacă se compară relația obținută (5.2) cu formula (4.29) se constată că aria $a01b$, de sub izoterma reversibilă 0—1 reprezentată în coordonate $T—S_g$ (temperatură — entropie absolută), este egală chiar cu *căldura reversibilă* schimbată de gaz cu mediul ambiant *în timpul izotermei reversibile* respective. Se poate scrie deci:

$$Q_{rev.\ izot.\ 1-0} = T_0(S_{g0} - S_{g1}) = T_0 \cdot \Delta S_g \qquad (5.3)$$

Relația (5.3) se poate interpreta ca o *definiție a entropiei absolute a gazului perfect;* și anume, aceasta este o mărime a cărei variație într-un proces izoterm reversibil înmulțită cu temperatura respectivă dă tocmai căldura schimbată de gaz cu exteriorul în decursul procesului respectiv. Dar ceea ce este valabil pentru izoterma $T_0$ este valabil pentru orice izotermă reversibilă în planul $TS_g$. Astfel, se constată într-adevăr că:

$$Q_{rev.\ izot.\ 1'0'} = T(S_{g0} - S_{g1}) =$$
$$= T \cdot m_g \cdot c_V \cdot \ln[(T_0 V_0^{k-1})/T_0 V_1^{k-1}] =$$
$$= T \cdot m_g \cdot c_V \cdot \ln[(T_{0'} V_{0'}^{k-1})/(T_{1'}^{k-1} V_{1'}^{k-1})] =$$
$$= T \cdot m_g \cdot c_V \cdot \ln[(T_V V_{0'}^{k-1})/(T V_{1'}^{k-1})] = m_g \cdot R \cdot T \cdot \ln(V_{0'}/V_{1'}).$$



Această constatare permite să se scrie o relație generală, valabilă pentru orice izotermă reversibilă a gazului perfect:

$$Q_{rev.\ T} = T \cdot \Delta S_g \qquad (5.4)$$

În acest mod, interpretarea dată mai sus *entropiei absolute a gazului perfect* este justificată. Relația (5.4) permite totodată să interpretăm entropia absolută a gazului perfect într-un mod care va fi folosit în continuare:

$$\Delta S_g = (S_{g1} - S_{g0}) = Q_{rev.\ T_0}/T_0 = Q_{rev.\ T}/T, \qquad (5.5)$$

adică: variația de entropie a gazului perfect între două adiabate care trec prin două puncte oarecare 0 și 1 este egală cu cantitatea de *căldură izotermă reversibilă redusă,* măsurată pe orice izotermă care taie cele două adiabate, căldură determinată între punctele de intersecție ale izotermei cu adiabatele respective. Prin *căldură izotermă reversibilă redusă* se înțelege raportul dintre căldura izotermă reversibilă $Q_{rev.\ T}$ și temperatura izotermei respective $T$. Această interpretare permite să spunem că *entropia absolută nu este altceva decît „distanța dintre adiabate" măsurată pe o izotermă oarecare, care intersectează adiabatele, cu ajutorul căldurii izoterme reversibile reduse.* Dar căldura izotermei reversibilă este egală cu lucrul mecanic reversibil izoterm (fig. 20). Rezultă încă o semnificație a entropiei absolute a gazului perfect, de data aceasta în diagrama $pV$, și anume:

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \text{aria } a01b/T_0 = L_{izot.\ rev.\ T_0}/T$$

Prin urmare, la gazul perfect *distanța dintre adiabate* se poate măsura și prin aria de sub izoterma care le întretaie în planul $pV$ raportată la temperatura respectivă. Dar conform cu relația (4.16):

$$L_{izot.\ rev.\ 0-1}=Q_{izot.\ rev.\ 0-1}=p_0(V_1-V_0)+$$

$$+\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\Delta E_{p,\ i,\ G/n},$$

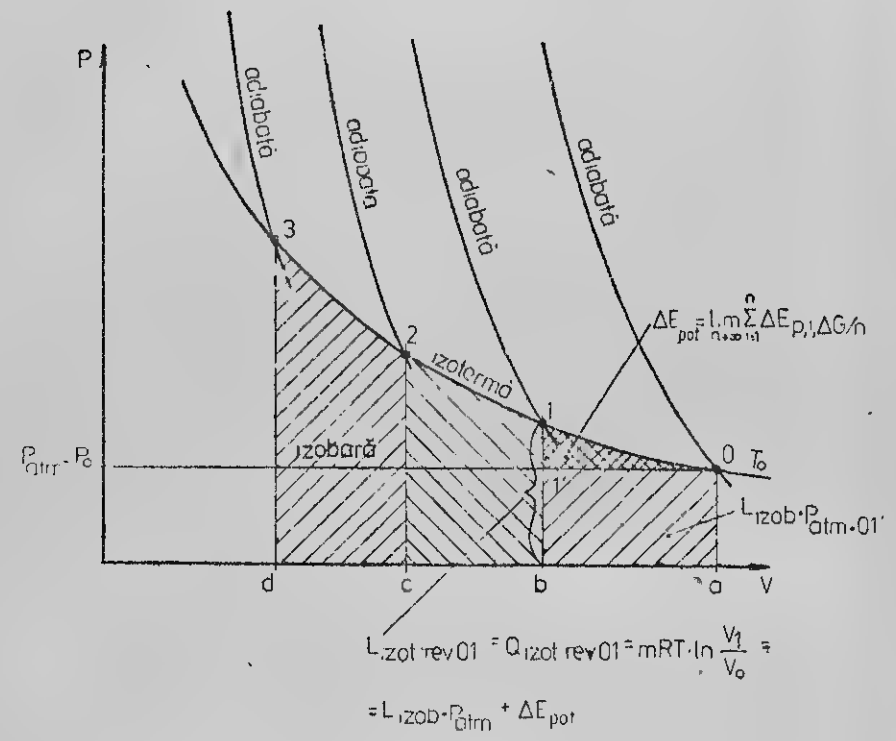



Fig. 20.

adică lucrul izoterm reversibil este egal cu căldura izotermă reversibilă și ambele sînt egale cu lucrul mecanic efectuat de către presiunea atmosferică $p_0=p_{atm}$ plus limita sumei variației energiei potențiale a celor $n$ greutăți $G/n$ (fig. 12), cînd $n\to\infty$. Deci:

$$\Delta S=S_1-S_0=\frac{p_0(V_1-V_0)}{T_0}+\frac{1}{T_0}\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\Delta E_{p,\ i,\ G/n}, \qquad (5.6)$$

Este de remarcat odată în plus că *noțiunea de entropie* (chiar și numai la gazul perfect) *implică trecerea la limită* $n\to\infty$ *a unui proces parțial ireversibil* (cînd $n$=finit). Ori descrierea procesului reversibil la limită (v. fig. 12) a implicat utilizarea mai întîi a unui proces ireversibil, apoi parțial ireversibil ($n$ mare, dar finit) care la rîndul său a implicat folosirea unui enunț a principiului II (de exemplu, enunțul lui Clausius: căldura trece de la sine numai de pe corpul cald pe cel rece). În acest mod, relația (5.6) scoate în evidență un lucru ce nu poate fi tăgăduit, și anume: *existența entropiei chiar și numai pentru gazul perfect face apel la principiul II, fiind deci o consecință directă a acestuia.* Relația (5.5) ne mai arată un lucru interesant:



$$\Delta S=S_1-S_0=\text{aria } a01ba/T_0=(\text{aria } abb'0+$$

$$=\text{aria } 01b'0)/T_0=(\Delta S)_{p_{atm}}+(\Delta S)_{\Delta E_p},$$

ceea ce se poate interpreta astfel: variația de entropie a gazului perfect constă din doi termeni, unul determinat de lucrul mecanic al forțelor de presiune atmosferică $(\Delta S)_{p_{atm}}$ și altul, $(\Delta S)_{\Delta E_p}$, determinat de variația de energie potențială a greutăților $G/n$ cu ajutorul cărora se efectuează procesul (să ne amintim și de data aceasta că $n\to\infty$)!

## 5.3. DIAGRAMA ENTROPICĂ (TS) ȘI PROPRIETĂȚILE EI. COMPARAȚIE CU DIAGRAMA MECANICĂ (pV). FORMULAREA MATEMATICĂ A PRINCIPIULUI II PENTRU PROCESE REVERSIBILE

Dorim să generalizăm acum un rezultat din paragraful anterior, indicat prin relația (5.5). Anume, vom arăta că dacă un sistem trece dintr-o stare inițială 0,

într-o stare finală $f$, a cărei temperatură este diferită de $T_0$, nu are importanță cîte termostate s-au folosit în acest scop, variația de entropie va fi aceeași, fie că se folosește numai termostatul $T_0$, fie că se folosesc $n$ sau $\infty$ termostate (fig. 21). Prin *termostat* se înțelege

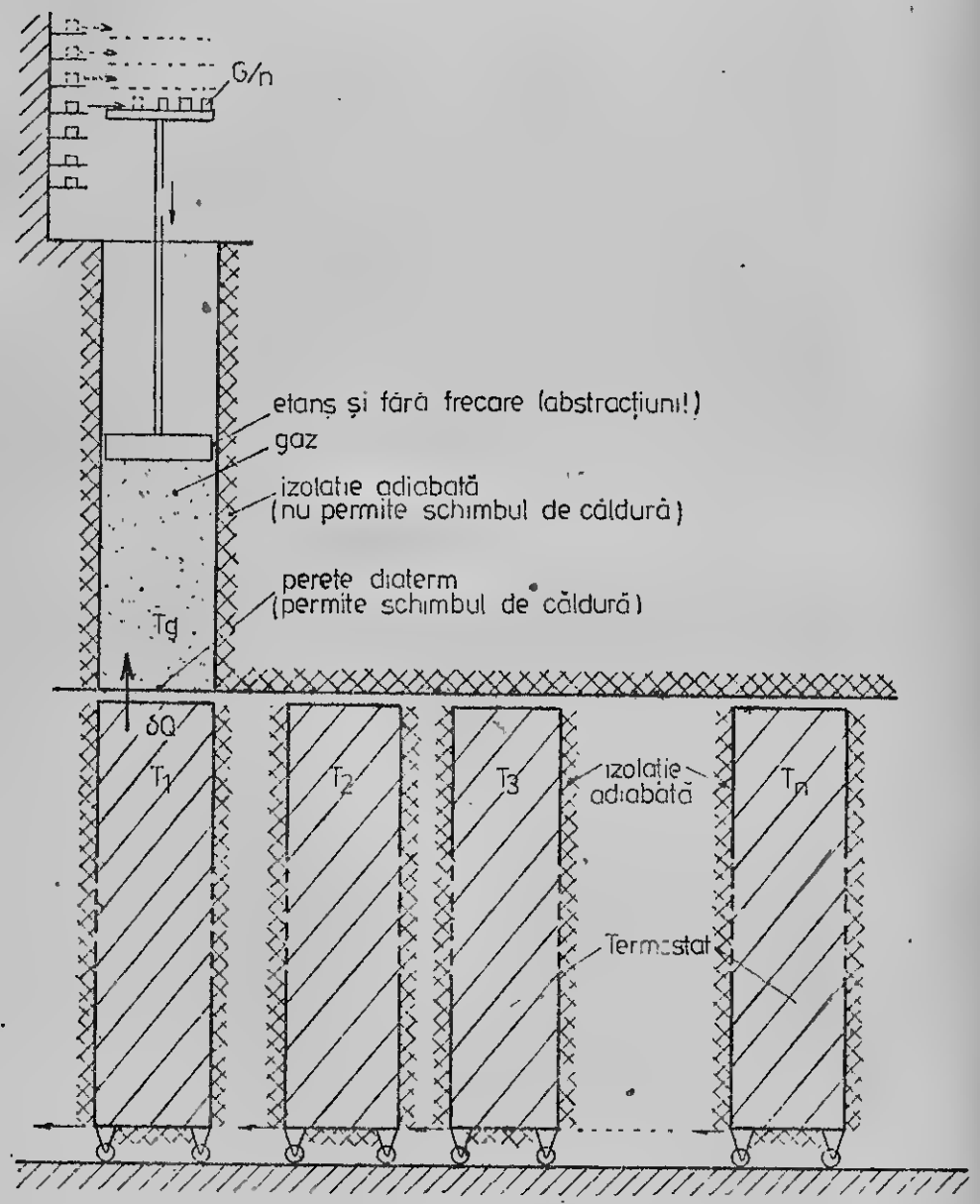



Fig. 21.

un corp cu masa mult mai mare decît masa sistemului studiat (gazul din cilindru), astfel încît poate da căldură sau prelua căldură de la sistem fără să-și modifice temperatura. Pînă acum s-a folosit un singur termostat, de temperatură $T_0$, adică atmosfera Pămîntului, considerată că are temperatură constantă și egală cu $T_0$. Termodinamica clasică, pentru a putea „realiza" și alte procese reversibile în afară de izotermă și adiabată, face apel la un nou concept abstract — *un set infinit de termostate,* fiecare dintre acestea avînd o temperatură oarecare $T$. În exemplul din fig. 22 s-au considerat

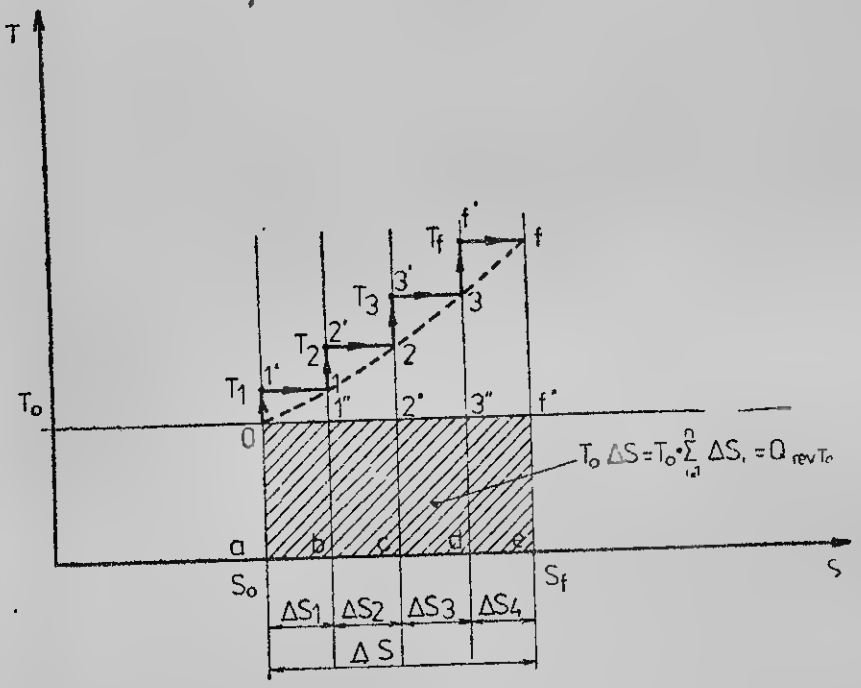



Fig. 22.

numai 5 termostate cu temperaturile $T_0$, $T_1$, $T_2$, $T_3$, $T_f$. Pentru a trece din starea 0 în starea $f$ pe cale reversibilă se poate merge fie pe calea $0f''f$, fie pe calea $01'12'23'3f'f$. Ambele căi sînt reversibile, pentru că ele

sînt constituite doar din *adiabate* și *izoterme reversibile,* în sensul fig. 12 și 13. Conform cu relația (5.5), se poate scrie pentru fiecare variație parțială a entropiei, adică de la 0—1, de la 1—2, de la 2—3 etc.:

$$\Delta S_1 = Q^{01''}_{rev,\,T_0}/T_0 = Q^{1'1}_{rev,\,T_1}/T_1 = S_{1''} - S_0 = S_1 - S_0$$

$$\Delta S_2 = Q^{1''2''}_{rev,\,T_0}/T_0 = Q^{2'2}_{rev,\,T_2}/T_2 = S_{2''} - S_{1''} = S_2 - S_1$$

$$\Delta S_4 = Q^{3''f''}_{rev,\,T_0}/T_0 = Q^{f'f}_{rev,\,T_f}/T_f = S_{f''} - S_{3''} = S_f - S_3$$

Însumînd termen cu termen se obține:

$$\Delta S = S_f - S_0 = \sum_{i=1}^{n_T} \Delta S_i = \sum_{i=1}^{n_T} \left( Q^i_{rev,\,T_0}/T_0 \right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n_T} (Q_{rev.\,T_i}/T_i),$$

ceea ce se mai poate scrie astfel:

$$\Delta S = \left( \sum_{1}^{n_T} Q^i_{rev,\,T_0} \right)/T_0 = Q^{0f''}_{rev,\,T_0}/T_0 = \sum_{i=1}^{n_T} (Q_{rev.\,T_i}/T_i). \tag{5.7}$$

Pentru a obține transformarea reversibilă continuă $0123f$ (în fig. 22, trasată cu linie întreruptă) este necesar să se folosească un număr foarte mare de termostate $n_T$ care la limită trebuie să devină infinit. În acest caz formula (5.7) se va scrie:

$$\Delta S = \lim_{n_T \to \infty} \sum_{i=1}^{n_T} (Q_{rev.\,T_i}/T_i) = \int_0^f (\delta Q_{rev.\,T}/T) =$$

$$Q_{rev.\,T_i}/T_0 \tag{5.8}$$



Cînd $n_T \to \infty$ *limita sumei* devine o *integrală* $\int_0^f$ și astfel se obține *relația de definiție matematică, cea mai generală a entropiei,* relație care reprezintă totodată *esența principiului II pentru procesele reversibile, adică existența unei noi mărimi de stare — entropia S.* Cantitatea $\delta Q_{rev}$ se numește *cantitate elementară de căldură reversibilă,* iar $\delta Q_{rev}/T$ este *căldură elementară reversibilă redusă* și este egală prin definiție cu diferențiala entropiei:

$$dS = \delta Q_{rev}/T \tag{5.9}$$

Relația (5.9) reprezintă totodată *formularea diferențială a principiului II pentru procesele reversibile.* Formula (5.8), deși pare simplă, ascunde de fapt *un model foarte abstract de proces reversibil,* ilustrat în fig. 21 și care constă în *utilizarea unei infinități de greutăți G/n* și a *unei infinități de termostate* $T_n$.

Relația (5.8) mai scoate în evidență faptul că *entropia este o mărime de stare* deoarece variația ei $\Delta S = S_f - S_0$, între o stare inițială o și una finală $f$, nu depinde de „drumul" pe care se merge, singura condiție rămînînd, însă, ca drumul (procesul) să fie reversibil. Astfel, fie se merge pe „drumul" $of''f$ și se obține $\Delta S = Q_{rev.\,T_0}/T$, fie se merge pe „drumul" $01'12'23'3f'f$, sau la limită ($n_T \to \infty$) pe „drumul" $0123f$, se obține aceeași variație de entropie. Pentru cititorii care nu cunosc încă noțiunile de diferențială și integrală se va arăta că se poate găsi funcția care leagă punctele 0 și $f$ pentru două procese particulare (izobar și izocor) fără a efectua integrala (5.8). Să considerăm mai întîi cazul izobar. Adică se presupune că, punctele 0, 1, 2, 3, $f$ au aceeași presiune egală cu $p_0$ și ne interesează funcția de legătură între $T$ și $S$ pentru aceste puncte, pentru

a putea reprezenta grafic procesul izobar în diagrama $TS$. În acest scop, este suficient să se folosească relația (5.1, $b$) a entropiei gazului perfect, în care se impune condiția $p=p_0=\text{const.}$

$$S_p=m_g\cdot c_p\cdot \ln T+m_g\cdot c_p\cdot \ln p_0^{(1-k)/k}=m_g\cdot c_p\cdot \ln T+\text{const.}$$

Prin urmare, într-un proces izobar entropia gazului perfect variază logaritmic cu temperatura, ceea ce înseamnă că în diagrama $TS$ curba 0,1,2,3,4,$f$ va fi o logaritmică. Pentru un proces izocor se impune condiția $V=V_0=\text{const.}$ în relația (5.1, $a$.):

$$S_V=m_g\cdot c_V\cdot \ln T+m_g\cdot c_V\cdot \ln V_0^{k-1}=$$

$$m_g\cdot c_V\cdot \ln T+\text{const.},$$

ceea ce înseamnă că și izocora în diagrama $TS$ este tot logaritmică. Deoarece $c_V<c_p$, la o aceeași variație de temperatură va corespunde o variație de entropie mai mică în cazul izocorei față de izobară (fig. 23, $a$). În fig. 23, $a$ se arată totodată *semnificația grafică a ariei de sub orice transformare reversibilă, anume această arie este egală cu căldura reversibilă schimbată de gaz cu mediul exterior* (adică cu un termostat la izotermă, cu nici un termostat la adiabată $Q_{ad}=0$, cu o infinitate de termostate, $n_T\to\infty$ la izobară și izocoră). Această semnificație rezultă din formulele scrise anterior:

$$Q^{1'1}_{rev.\,T_1}=T_1\cdot\Delta S_1;\qquad Q^{2'2}_{rev.\,T_2}=T_2\cdot\Delta S_2;\quad \text{etc.}$$

Prin însumare termen cu termen rezultă:

$$\sum_{i=1}^{n_T} Q_{rev.\,T_i}=\sum_{i=1}^{n_T} T_i\cdot\Delta S_i=\text{aria } a\ 01'12'23'3f'fe \text{ (v. fig. 22).}$$



La limită, cînd $n_T\to\infty$ se poate scrie:

$$\text{aria a0123}fe=Q_{rev.\,0-f}=\lim_{n_T\to\infty}\sum_{i=1}^{n_T} Q_{rev.\,T_i}=$$

$$=\lim_{n_T\to\infty}\sum_{i=1}^{n_T} T_i\cdot\Delta S_i=\int_0^f T\cdot dS$$

Se constată o *analogie perfectă între diagrama $pV$ și diagrama $TS$, în ceea ce privește semnificația grafică a ariei de sub o transformare reversibilă*. Anume, în timp ce în diagrama $pV$ această arie reprezintă *lucrul mecanic reversibil* schimbat de gaz cu mediul ambiant (prin punerea celor $n\to\infty$ greutăți $G/n$ pe talerul pistonului), în diagrama $TS$ aria respectivă este *căldura reversibilă* schimbată de gaz cu exteriorul, prin punerea acestuia succesiv în contact cu cele $n_T\to\infty$ termostate și totodată manevrînd cele $n\to\infty$ greutăți $G/n$ (pe sau de pe talerul pistonului) (fig. 23).

Este de scos în evidență că, în timp ce diagrama mecanică (fig. 23, $b$) oferă o reprezentare simplă pentru izocoră și izobară, dar mai complicată pentru adiabată și izotermă, în diagrama $TS$ (fig. 23, $a$) situația este exact inversă. Deoarece începătorul este familiarizat mai întîi cu diagrama $pV$, este tentat să creadă că, *izobara* și *izocora reversibilă* ar fi mai simple decît *adiabata* și *izoterma reversibilă*. În realitate situația este inversă, lucru care rezultă din fig. 21 și 22, în care se vede că *pentru o izocoră sau izobară este necesară o trecere la limită a numărului de termostate $n_T\to\infty$*, pe cînd *la adiabată și izotermă este necesară o trecere la limită a numărului de greutăți $G/n$ $n\to\infty$*. Evident noțiunea de *set infinit de termostate* cu temperaturile $T$ este o noțiune abstracte (mult mai complicată decît se-

tul de $n$ greutăți $G/n$) care depășește cel mai adesea capacitatea de înțelegere a începătorului.

În ceea ce privește transformarea reversibilă cea mai generală, anume *politropa reversibilă*, realizarea ei (mintală) necesită folosirea dispozitivului din fig. 21,

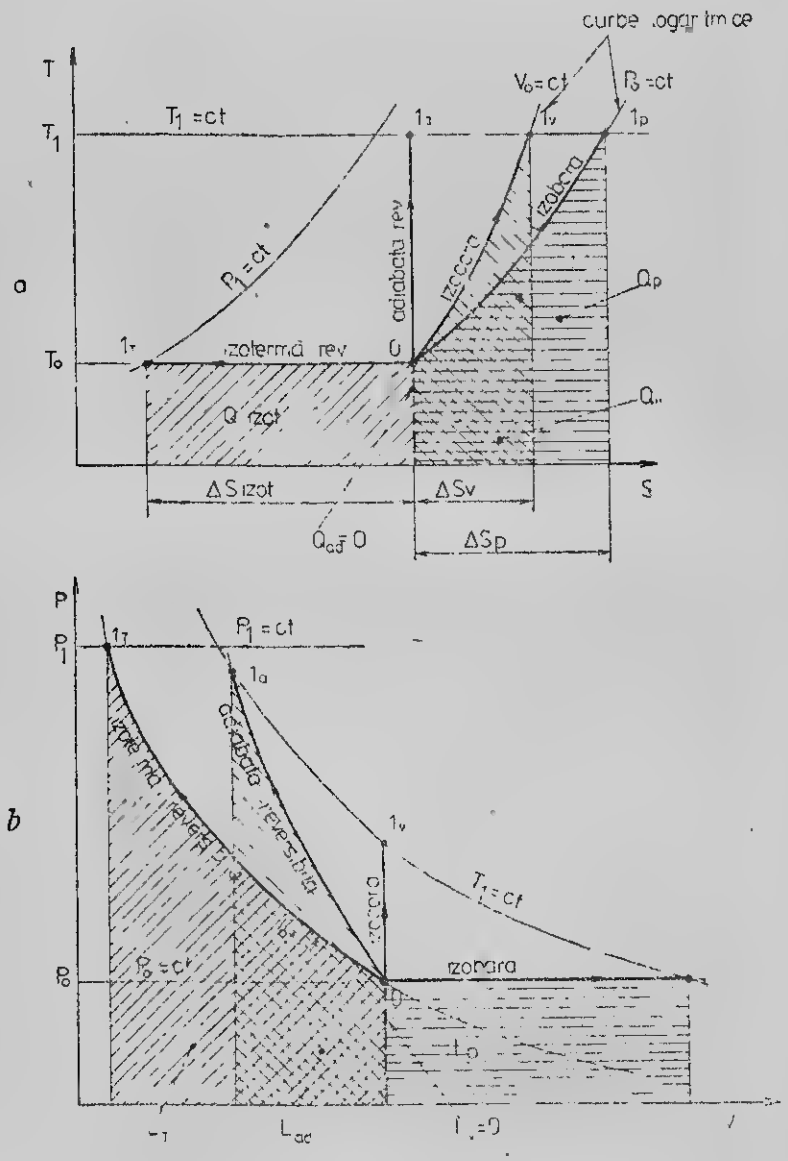



Fig. 23.

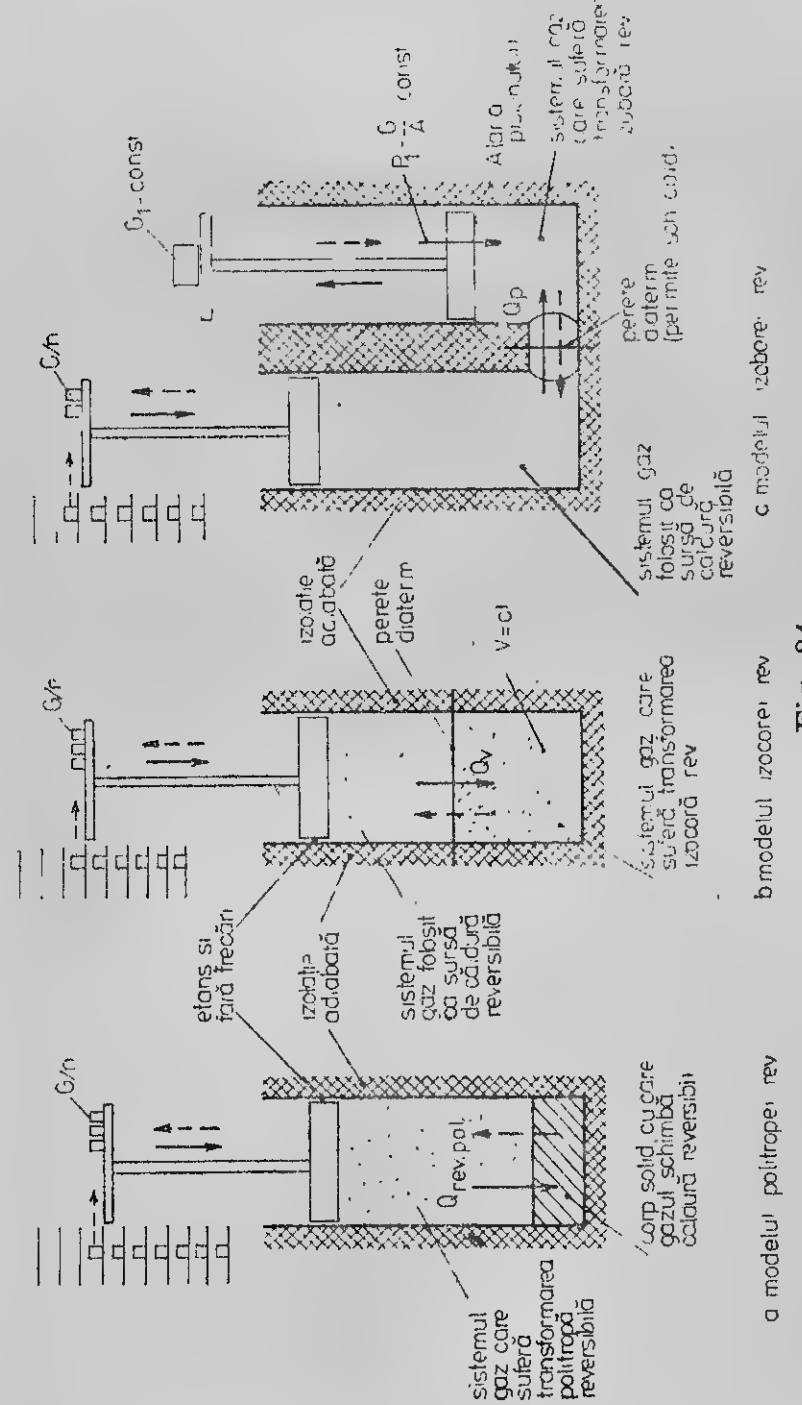

$G_1$ - const
$p_1 = \frac{G}{A}$
Alta o posibilitate
sistem, il mai multe care suferă transformarea izobară rev
G/n
$Q_p$
perete diaterm (permite schimbul de căldură)
sistemul gaz folosit ca sursă de căldură reversibilă
izolație adiabată
perete diaterm
V=ct
$Q_v$
sistemul gaz care suferă transformarea izocoră rev
etanș și fără frecări
izolație adiabată
sistemul gaz folosit ca sursă de căldură reversibilă
$Q_{rev.pol.}$
corp solid cu care gazul schimbă căldură reversibil
sistemul gaz care suferă transformarea politropă reversibilă
a modelul politropei rev
b modelul izocorei rev

Fig. 24.

adică un set infinit de greutăți $G/n$ care se pun succesiv pe talerul pistonului, plus un set infinit de termostate $T_n$ (corpuri cu capacitatea calorică infinită față de sistemul-gaz în care se realizează politropa) care se aduc succesiv în contact cu peretele diaterm al capacului cilindrului. Pentru cei ce doresc să evite utilizarea acestui concept extrem de abstract (set infinit de termostate) în introducerea noțiunilor de *izocoră reversibilă, izobară reversibilă și politropă reversibilă* „am inventat" niște modele de procese reversibile mai simple decît cel clasic din fig. 21 [3, 18]. Pentru a înțelege mai ușor aceste procese termodinamice idealizate, am folosit din nou modele mecanice . . . , așa cum ne-a învățat Lord Kelvin (§ 1.3 — moto), renunțînd la setul infinit de termodtate.

Astfel în fig. 24, *a* s-a reprezentat modelul mecanic de realizare (mintală) a *politropei reversibile,* în fig. 24*b* — modelul *izocorei reversibile* iar în fig. 24*c* — modeleul *izobarei reversibile.* Pentru amănunte și alte modele mai complicate cititorul interesat este rugat să consulte [3, 18].

## 6. CREȘTEREA ENTROPIEI ȘI . . . ÎNCĂ UN „MISTER" AL TERMODINAMICII: „REDESCOPERIREA TIMPULUI"!? PARTEA A DOUA A PRINCIPIULUI II. LIMITELE DE APLICABILITATE ALE PRINCIPIULUI II ȘI ENTROPIEI

*„Din lumea ideală (plină de abstracțiuni și treceri la limită) a proceselor reversibile să ne întoarcem la realitatea proceselor ireversibile . . ."*

Una dintre cele mai mari nedumeriri ale începătorului în termodinamică o constituie partea a doua a principiului II, care afirmă că: *în procesele adiabate ireversibile entropia crește întotdeauna.* În acest fel, *entropia este, de fapt, singurul criteriu universal de apreciere a ireversibiltății.* După cum a fost scos în evidență pentru prima oară în mod foarte clar de către Planck [13, 14] cu ajutorul entropiei, procesele adiabate se pot împărți în trei categorii:

**a.** dacă $\Delta S_{ad.\ irev.} > 0$, procesele sînt ireversibile (reale);
**b.** dacă $\Delta S_{ad.\ rev} = 0$, procesele sînt reversibile (ideale);
**c.** dacă $\Delta S_{ad} < 0$, procesele sînt imposibile (contravin cu proncipiul II, deoarece se ajunge la un *perpetuum mobile de speța II,* adică o mașină termică ce poate produce lucru mecanic folosind o singură sursă de căldură — ceea ce s-a dovedit experimental a fi imposibil).

Nedumerirea începătorului poate fi exprimată prin întrebarea: cum de este posibil ca folosind un concept introdus pentru procese ideale — reversibile, adică entropia, ($dS=\delta Q_{rev.}/T$ sau $\Delta S=\Sigma Q_{rev.\ T}/T$) să se poată aprecia ireversibilitatea unor procese reale? Aceasta este o întrebare care departe de a fi banală, ascunde în răspunsul ei lucruri foarte subtile în legătură cu *esența părții a doua a principiului II*. În acest capitol vom încerca să elucidăm această problemă.

## 6.1. CREȘTEREA ENTROPIEI ÎN PROCESELE ADIABATE IREVERSIBILE. PARTEA A DOUA A PRINCIPIULUI II

Folosim semnificația entropiei, dobîndită în capitolul anterior, anume: *entropia nu este altceva decît „distanța" dintre adiabatele reversibile, măsurată pe o izotermă reversibilă, prin căldura izotermă reversibilă redusă.*

Să pornim de la a compara un proces adiabat — real — ireversibil (studiat în cap. 3) cu un proces adiabat — ideal — reversibil (studiat în cap. 4). Avantajul abordării folosite aici față de alte tratări tradiționale constă în faptul că nefolosind de la început calculul diferențial și integral, am fost obligați să punem în evidență în mod explicit modul în care ajunge mintea umană la noțiunea de *adiabată reversibilă* plecînd de la *adiabata reală ireversibilă*. Totodată, această abordare a permis (spre deosebire de tratările clasice în care acest lucru nu este posibil) să se găsească odată cu



*ecuația adiabatei reversibile* (4.45) și o *ecuație a adiabetei ireversibile* (4.49). La momentul respectiv, am comparat deja temperaturile care se obțin în urma a două adiabate, una reversibilă și alta ireversibilă; curbele evoluînd între aceleași limite de presiune, conform cu relația (4.50), am ajuns la concluzia că:

$$(T_{ad.\ irev} > T_{ad.\ rev}) \text{ între aceleași izobare,} \qquad (6.1)$$

ceea ce ne dă acum posibilitatea să reprezentăm în diagrama $TS$ cele două procese adiabate (fig. 25), atît pentru comprimare ($01_{ad.\ rev}$ — reversibilă, $01_{ad.\ irev}$ — ireversibilă) cît și pentru destindere ($1_{ad.\ irev}\ 2_{ad.\ rev}$ — reversibilă, $1_{ad.\ irev}\ 2_{ad.\ irev}$ — ireversibilă). Se constată că, atît la comprimarea adiabată ireversibilă $01_{ad.\ irev}$ cît și la destinderea adiabată ireversibilă $1_{ad.\ irev}\ 2_{ad.\ irev}$ *sistemul evoluează întotdeauna către atingerea în final a unei stări care se află pe o adiabată reversibilă „mai depărtată", în sens pozitiv, față de adiabata reversibilă a punctului de plecare (starea inițială).* Cu alte cuvinte: *în procesele adiabate ireversibile, „distanța" dintre adiabatele reversibile care trec prin starea inițială și finală este întotdeauna pozitivă* ($\Delta S>0$).

Pentru a vedea dacă într-un proces ireversibil „se pierde" ceva și cît anume, se readuce sistemul în starea inițială, reversibil și se controlează ce modificări au rămas în mediul ambiant. Aceste modificări pot constitui tocmai *criteriul de apreciere a ireversibilității*. Ele nu sînt altceva decît *modificările remanente* discutate în cap. 3 și 4. Dacă, spre exemplu, se consideră procesul adiabat ireversibil de comprimare $01_{ad.\ irev}$, revenirea reversibilă în starea inițială se poate face pe adiabata reversibilă $1_{ad.\ irev}\ 2'_{ad.\ rev}$ și apoi pe izoterma reversibilă

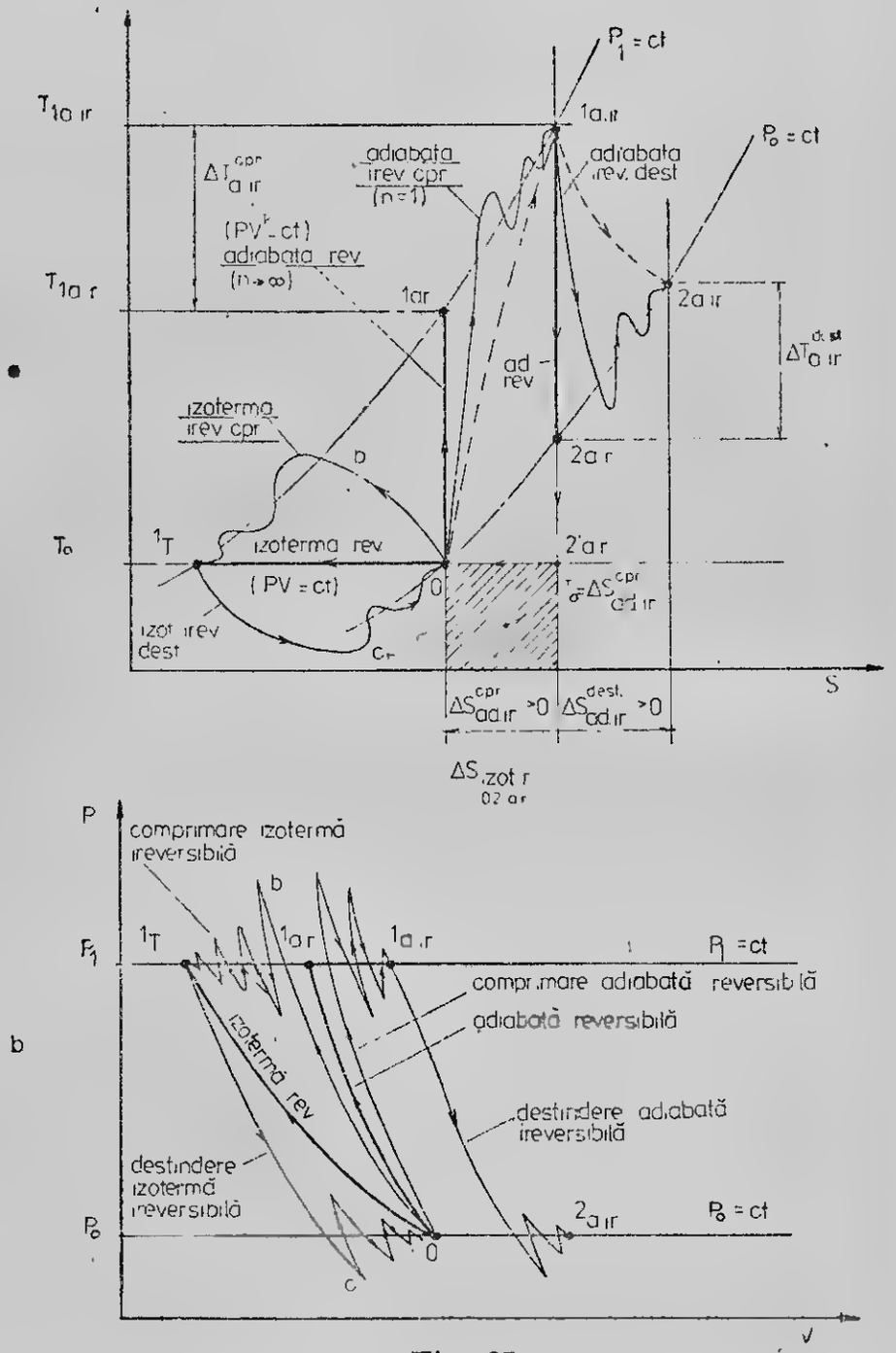



Fig. 25.

$2'_{ad.\ rev}\ 0$ (în sensul proceselor reversibile din fig. 12 și 13, adică trecînd pe $n$ la limita $\infty$). Conform cu principiul I (conservarea energiei), se poate scrie succesiv pentru fiecare transformare de stare din ciclul monoterm ireversibil $01_{ad.\ irev}\ 2'_{ad.\ rev}\ 0$:

$$L_{01_{ad.\ irev}}^{cpr,\ ad.\ irev} = \Delta E'_p + p_{atm} \cdot (V_{1_{ad.\ irev}} - V_0) = U_0 - U_{1_{ad.\ irev}},$$

adică lucrul mecanic în comprimare ireversibilă adiabată $L_{01_{ad.\ irev}}$ este egal cu variația de energie potențială a greutăților ce se pun pe talerul pistonului (v. fig. 13 cînd $n \neq \infty$) $\Delta E'_p$ plus lucrul mecanic generat asupra pistonului de către presiunea atmosferică $p_{atm}$ și este mai departe egal cu variația energiei interne a gazului ($U_0 - U_{1_{ad.\ irev}}$). La fel, pentru procesul de destindere adiabată reversibilă $1_{ad.\ irev}\ 2'_{ad.\ rev}$:

$$L_{1_{ad.\ irev}\,2'_{ad.\ rev}}^{dest,\ ad.\ rev} = \Delta E''_p + p_{atm} \cdot (V_{2'_{ad.\ rev}} - V_{1_{ad.\ irev}}) =$$

$$= U_{1_{ad.\ irev}} - U_{2'_{ad.\ rev}}.$$

Iar pentru izoterma reversibilă $2'_{ad.\ rev}\ 0$ se va scrie:

$$L_{2'_{ad.\ rev}\ 0}^{cpr.\ izot.\ rev} = \Delta E'''_p + p_{atm} \cdot (V_0 - V_{2'_{ad.\ rev}}) = Q_{2'_{ad.\ rev}\ 0}^{cpr.\ izot.\ rev}.$$

Însumînd termen cu termen se obține:

$$\Sigma L = \Sigma \Delta E_p + p_{atm} \cdot (V_{1_{ad.\ irev}} - V_0 + V_{2'_{ad.\ rev}} - V_{1_{ad.\ irev}} +$$

$$+ V_0 - V_{2'_{ad.\ rev}}) = U_0 - U_{1_{ad.\ irev}} + U_{1_{ad.\ irev}} - U_{2'_{ad.\ irev}} +$$

$$+ Q_{2'_{ad.\ rev}\ 0}^{cpr.\ izot.\ rev}$$

Se constată că, termenul corespunzător lucrului mecanic efectuat de forța de presiune atmosferică se anulează deoarece pistonul revine la stare inițială. De asemenea, gazul revenind la starea inițială, variația energiei interne va fi zero (punctul $2'_{ar.}$ se află la aceeași temperatură cu punctul zero și deci energiile interne ale gazului în aceste stări sînt egale $U_0 = U_{2'_{ad.\ rev}}$). Se mai observă că $Q^{cpr.\ izot.\ r.}_{2'_{ad.\ rev}\ 0} = T_0 \cdot \Delta S^{cpr.\ izot.\ r.}_{2'_{ad,rev}\ 0}$, conform cu interpretarea ariei de sub transformare în diagrama $TS$ (fig. 25). Rezultă că variația energiei potențiale a greutăților $-\Sigma \Delta E_p$ care reprezintă *efectul remanent mecanic* este egală cu cantitatea de căldură cedată mediului ambiant în procesul izoterm reversibil: $Q^{cpr.\ izot.\ rev}_{2'_{ad,\ rev}\ 0} = T_0 \cdot \Delta S^{cpr.\ izot.\ rev}_{2'_{ad.\ rev}\ 0} = -\Sigma |\Delta E_p|$. Efectul global constă, deci, în aceea că se pierde o energie potențială $-\Sigma \Delta E_p$ și se încălzește mediul, ambiant $Q_{MA} = -Q^{cpr.\ izot.\ rev}_{2'_{ad.\ rev}\ 0}$. Semnul minus este determinat de faptul că, pentru gaz căldura este cedată, iar pentru mediul ambiant este primită. Se poate aprecia, deci, ireversibilitatea procesului inițial $01_{ad.\ irev}$ prin *efectul remanent asupra mediului ambiant* după ce se readuce sistemul în stare inițială pe o cale reversibilă ($1_{ad.\ irev}\ 2'_{ad.\ rev}\ 0$).

$$\begin{pmatrix}\text{Efectul remanent în}\\ \text{mediul ambiant}\end{pmatrix} = Q_{MA} = -T_0 \cdot \Delta S^{cpr.\ izot.\ rev}_{2'_{ad.\ rev}\ 0} =$$

$$= T_0 \cdot \Delta S^{dest.\ izot.\ rev}_{02'_{a.\ r.}} = T_0 \cdot \Delta S^{cpr.\ ad.\ irev}_{01_{a.\ irev}} = -\Sigma |\Delta E_p|. \quad (6.2)$$

În ultima egalitate se găsește un rezultat foarte important și anume: *variația de entropie în procesul adiabat ireversibil nu este altceva decît efectul remanent de pierdere a unei energii potențiale* (luat cu semnul minus, pentru că fiind pierderi, din calcule rezultă o valoare negativă) $-\Sigma |\Delta E_p$ *raportat la temperatura mediului ambiant* $T_0$; sau *este căldura primită de mediul ambiant* $Q_{MA}$ (provenită din energia potențială respectivă) raportată la $T_0$:

$$\Delta S^{cpr.\ ad.\ irev}_{01_{ad.\ irev}} = \frac{-\Sigma \Delta E_p}{T_0} = Q_{MA}/T_0. \quad (6.3)$$

Energia potențială a unor greutăți se poate oricînd transforma în lucru mecanic. Prin urmare, *această pierdere de energie potențială reprezintă totodată o pierdere a unui lucru mecanic* care nu are alt efect final decît încălzirea mediului ambiant $Q_{MA}$. Cum *această căldură nu se mai poate retransforma în lucru mecanic*, aceasta *reprezintă, deci, o pierdere irecuperabilă* (definitivă) *a unui lucru mecanic potențial posibil.* Acesta este *sensul profund al părții a doua a principiului II în formularea sa matematică* (care apare uneori destul de laconică).

$$\Delta S_{ad.\ irev} > 0, \quad (6.4)$$

adică *în procesele adiabate ireversibile se pierde întotdeauna un lucru mecanic potențial posibil,* egal cu $T_0 \cdot \Delta S_{ad.\ irev}$. Evident, cu cît procesul este mai ireversibil, $\Delta S_{ad.\ irev}$ va fi mai mare și, în consecință, și lucrul mecanic potențial posibil pierdut va fi mai mare. Într-adevăr, *entropia* apare, deci, pentru astfel de procese ca un *criteriu de apreciere a ireversibilității.* Considerații complet similare se pot face și pentru destinderea adiabată ireversibilă, ajungîndu-se evident la aceleași concluzii.

Cel puțin la fel de interesante și importante sînt concluziile ce se pot trage din *generalizarea părții a*

*doua a principiului II pentru ansamblul sistem plus mediul ambiant*. Deoarece majoritatea proceselor care intervin în știința și tehnica termodinamicii nu sînt procese adiabate, s-ar părea că partea a doua a principiului II ar avea o sferă de aplicare foarte restrînsă. În realitate, lucrurile nu stau astfel. Întrucît procesele de pe pămînt au loc de obicei cu schimb de căldură către (sau de la) mediul ambiant, dacă concepem un „supersistem" care constă din mediul ambiant plus sistemul de studiat, obținem un nou sistem termodinamic în care au loc numai procese adiabate. Pentru acest supersistem se poate scrie principiul II (partea a doua) astfel:

$$\Delta S^{ad.\ irev}_{supersistem} = (\Delta S_{mediu\ ambiant} + \Delta S_{sistem})_{ad.\ irev} > 0. \quad (6.5)$$

Folosind această expresie a părții a doua a principiului II, se va stabili corelația ce există între creșterea entropiei și noțiunea de timp.

## 6.2. CREȘTEREA ENTROPIEI ȘI „REDESCOPERIREA TIMPULUI"

Se va aborda această problemă, rugîndu-vă să revedeți § 4.1 în care s-a studiat deja un *ciclu ireversibil izoterm*. Totodată, vă rugăm să urmăriți și fig. 25 în care s-a reprezentat în diagrama *TS* un ciclu ireversibil izoterm $Obl_TCO$. Se vede că în acest ciclu variația de entropie totală a gazului este zero. Dacă pentru acest ciclu se folosește formula (6.5), se obține: $\Delta S_{super\ sistem} = \Delta S_{mediu\ ambiant} > 0$. Prin urmare, s-a consu-



mat energie potențială $\Sigma \Delta E_p = \Delta E^{irev}_{p.cpr.T_0} + \Delta E^{irev}_{p.dest.T_0}$ pentru a produce un *efect remanent* care constă în încălzirea mediului ambiant cu cantitatea de căldură $Q_{MA,\ izot.\ T0}$. Dacă în discuția noastră se consideră ca mediu ambiant aerul atmosferic terestru, încălzirea izotermă (la $T=T_0$) a acestuia cu cantitatea de căldură $Q_{MA,\ izot.\ T0}$ va conduce la o variație de entropie a acestuia egală cu:

$$\Delta S_{mediu\ ambiant\ izot.} = Q_{MA.\ izot.\ T_0}/T_0 = \frac{-\Sigma \Delta E_p}{T_0} > 0.$$

Aceasta este egală cu variația de entropie a supersistemului alcătuit din mediul ambiant și gaz, deci:

$$\Delta S_{supersistem} = \Delta S_{mediu\ ambiant\ izot.\ T_0} = \frac{-\Sigma \Delta E_p}{T_0} > 0$$

ceea ce se interpretează astfel: *variația de entropie a supersistemului* (mediul ambiant+gaz) *înmulțită cu temperatura* $T_0$ a mediului ambiant *reprezintă pierderea de energie potențială într-un ciclu izoterm* (monoterm la $T_0$). Semnul minus este necesar a fi pus în relație, deoarece variația de energie potențială $\Sigma \Delta E_p$ fiind o pierdere de energie (o scădere a energiei potențiale) este negativă după cum rezultă din calcule, iar cu minusul din față rezultatul va fi pozitiv (cum cere principiul II).

Probabil cititorul se va întreba: *ce legătură ar putea să existe între ultima formulă și timp?* Și totuși o anumită legătură există. Pentru a pune în evidență această legătură este suficient să ne gîndim puțin la modul în care omul măsoară timpul. Foarte simplu, veți zice, probabil „oricine știe că timpul se măsoară cu ajutorul ceasului" Exact! Și cum funcționează ceasul? Păi,

depinde, veți zice. Să considerăm diverse tipuri de ceasuri, începînd cu cele mai vechi și terminînd cu cele mai moderne: ceasuri cu apă, clepsidre, ceas cu pendulă, ceas de mînă cu pendul de torsiune și arc spiral, ceas electric cu baterie, ceas electronic cu baterie. S-ar putea să fiți surprinși de afirmația ce urmează: *toate ceasurile mai sus enumerate funcționează pe același principiu; toate consumă o formă de energie potențială* (gravitațională — la ceasul cu apă și cu pendulă, energie de deformare elastică a unui arc — la ceasul mecanic de mînă, energie electrochimică acumulată în baterie — la ceasul electric și electronic) *și consumă această energie potențială în porții discrete, calibrate după un etalon numit secundă* (etalon adoptat prin convenție într-un anumit mod), *transformînd-o în căldură ce se disipează în mediul ambiant la temperatura* $T_0$, *mărind deci entropia mediului ambiant* cu $Q_{MA}/T_0$.

Dacă se notează cu $\Delta E^{sec}_{pot}$, porția de energie potențială (mecanică sau electrică) care se transformă, în ceas, în căldură, într-o secundă pentru a învinge frecările din sistemul oscilant și a asigura funcționarea acestuia periodică, creșterea de entropie a mediului ambiant va fi: — $\Delta E^{sec}_{pot}/T_0 = Q_{MA}/T_0 = \Delta S^{sec}_{MA}$. Într-un interval de timp $\tau$ se consumă o energie potențială $\tau \cdot \Delta E^{sec}_{pot}$ și se produce o variație a entropici mediului ambiant:

$$\Delta S_{MA} = \tau \cdot \left( - \frac{\Delta E^{sec}_{pot}}{T_0} \right) = \tau \cdot \Delta S_{sec}$$

Deci timpul $\tau = \Delta S_{MA}/\Delta S_{sec}$ nu este altceva decît un număr egal cu variația totală de entropie a mediului ambiant datorită funcționării ireversibile izoterme a ceasului, raportată la variația de entropie necesară pentru a produce o oscilație pe secundă.



## 6.3. CRITICA TEORIEI „MORȚII TERMICE" A UNIVERSULUI. LIMITELE DE APLICABILITATE ALE PRINCIPIULUI II ȘI ENTROPIEI

> *„...Clausius a rezumat principiul I, spunînd că energia universului rămîne constantă, și principiul II, spunînd că entropia universului tinde către un maxim. În mod justificat s-au ridicat obiecții față de acest mod de exprimare. Energia și entropia universului nu au nici un sens, deoarece astfel de mărimi nu pot fi definite riguros...*"
>
> Max Planck

În articolul său din 1865 [17], Clausius a dat numele de *entropie* invenției sale (după 11 ani de la primul articol [16], apărut în 1854, cînd a introdus pentru prima oară această mărime fără să o numească nicicum). Numele de entropie provine de la cuvîntul grecesc εντρπωη — „evoluție". Prin această denumire, Clausius a dorit să sugereze că această mărime are capacitatea de a exprima, prin variația ei, *sensul de evoluție a proceselor reale ireversibile adiabate*. Anume, deoarece întotdeauna $\Delta S_{ad.\ irev.} > 0$, înseamnă că în orice proces real adiabat ireversibil, entropia crește, sistemul evoluează, deci, în sensul creșterii entropiei tinzînd către un maxim. Cînd se ajunge la maxim, sistemul a ajuns într-o stare de echilibru. În aceeași lucrare, Clausius dă două enunțuri, devenite celebre, pentru principiul I și principiul II: Principiul I — *Energia Universului este constantă;* Principiul II — *Entropia Universului tinde către un maxim.* Aceste enunțuri au devenit un fel de leit motiv pentru mulți autori printre care și celebrul

Gibbs, care în lucrarea sa din 1875 [15, 19] le-a folosit drept motto. Astfel, și-a făcut apariția în știință unul dintre cele mai controversate concepte — entropia — care a generat numeroase paradoxuri printre care enumerăm: paradoxul amestecării a lui Gibbs, paradoxul ireversibilității, paradoxul lui Maxwell (demonul lui Maxwell), paradoxul biologic și în fine paradoxul morții termice a Universului, generat de exprimarea lui Clausius pentru principiul II (entropia Universului crește). Dintre toate acestea, ne vom referi în cele ce urmează doar la unul dintre ele. Să dezvoltăm puțin *paradoxul morții termice a Universului.*

În ce ar consta așa-numita „moarte termică a Universului"? Dacă entropia Universului crește, tinzînd către un maxim, atunci cînd se va ajunge la acest maxim, mai departe nu se va mai întîmpla nimic. Un Univers în care nu se întîmplă nimic ar fi un „Univers mort". Prin urmare Universul are un sfîrșit — moartea sa. Dacă are un sfîrșit, înseamnă că a avut și un început — nașterea sa. Dar cine l-a născut, cînd și cum? Evident, idealiștii au exploatat această ideie, găsind în ea o „explicație științifică" pentru a justifica existența lui Dumnezeu, fără contribuția căruia Universul nu s-ar fi putut naște. Filozofii materialiști, printre care și Engels, au combătut această teorie a morții termice a Universului cu argumente filozofice, dintre care cel mai cunoscut constă în aceea că Universul este infinit și deci nu poate fi asimilat cu un sistem finit. Ori principiul II al termodinamicii a fost stabilit pentru sisteme finite și, deci, extrapolarea la infinit nu este justificată. Pe de altă parte, la aceste argumente filozofice, s-au adăugat și unele argumente ale oamenilor de știință, printre care cea mai celebră alternativă de rezolvare a paradoxului morții termice îi



aparține lui Boltzmann, care a elaborat *teoria fluctuațiilor Universului.* Prin aceasta, se susține că prin jocul întîmplării este posibil ca, într-o zonă a Universului să scadă entropia, în timp ce într-o altă zonă să crească. După o scădere a entropiei urmează întotdeauna o creștere. În zona de Univers în care ne aflăm a avut loc, cîndva în urmă (în timp), o astfel de fluctuație (de scădere a entropiei) după care a urmat creșterea. Noi ne-am născut (sistemul Solar, Pămîntul, viața pe pămînt, oamenii) tocmai în perioada în care, în această „zonă a Universului", entropia crește. Poate că, acum, într-o altă zonă a Universului entropia scade. Astfel, prin creșteri și descreșteri zonale, de fapt, entropia întregului Univers ar fi constantă (deoarece s-ar compensa reciproc). Cu toată autoritatea lui Boltzmann, deși la început această „soluție" a fost îmbrățișată de mulți oameni de știință și filozofi, treptat ea a fost abandonată din cauza faptului că nu s-a găsit nicăieri, observîndu-se Cerul (cu telescoapele și radiotelescoape), o zonă a Universului în care entropia să scadă. Dimpotrivă, între timp, a apărut tot mai clar că zona de *univers accesibil informațional* în care ne aflăm (cca $10^{25}$ m) este în expansiune (fuga Galaxiilor lui Hubble) și din aceasta s-a calculat timpul pînă la „origine", pînă la „nașterea Universului" (această problemă s-a prezentat într-o altă lucrare [9]) care ar fi de cca $10^{10}$ ani. Idealiștii (fideiști) au zis „iată un argument în plus în favoarea lui Dumnezeu care ar fi creat lumea în care ne aflăm, tocmai acum $10^{10}$ ani". O oarecare speranță în „remontarea" Universului sau în „reîntoarcerea ceasornicului Universului" de la sine (în mod natural) și nu cu ajutorul lui Dumnezeu își pun unii oameni de știință în *găurile negre,* corpuri cerești cu masa atît de mare încît nu permit nici luminii să le părăsească.

Aceste găuri negre absorb stele și orice corpuri cerești învecinate datorită imensei forțe de atracție gravitaționale ce o exercită asupra acestora. În consecință, masa lor crește în continuare. Crescînd masa, crește temperatura și este posibil ca la un moment dat *presiunea radiației* să învingă forța gravitațională și astfel să apară un nou „Big Bang" (similară cu marea explozie de acum $10^{10}$ ani care a condus la „nașterea" lumii în care ne aflăm).

Ce legătură au toate acestea cu *entropia lui Clausius?* — se va întreba, probabil, cititorul. Părerea noastră, fondată pe modul în care am introdus entropia și pe semnificația ei, rezultată din acest mod, este că enunțul dat de Cluausius principiului II sub forma — „entropia Universului tinde către un maxim" — este total nefondat din următoarele motive:

a. **Argument de logică generală a Științei.** O experiență limitată în timp și spațiu ca cea care a condus la descoperirea și dezvoltarea principiului II (1850—1980) nu ne dă dreptul să facem o extrapolare la un sistem nelimitat cum s-a dovedit că este Universul pînă în momentul de față. Deși nu știm nimic despre ce este dincolo de $10^{25}$ m, raționamente de logică elementară nu ne permite să extrapolăm pînă la $\infty$ un enunț care nici măcar nu e dovedit încă definitiv nici chiar pentru sfera cu raza $10^{25}$ m. Din acest motiv, „entropia întregului Univers" nu are sens, deoarece nu știm ce înseamnă de fapt întregul Univers. În orice caz, e de presupus că, el se întinde dincolo de $10^{25}$ m (deoarece nu avem nici un fel de motive să credem că „se termină" la această distanță). Iar despre ce e „dincolo" nu știm absolut nimic. Evident, putem presupune. Dar asta nu mai e Știință!



**b. Argumente privind rigurozitatea definirii și utilizării noțiunilor (argumente specifice logicii Termodinamicii).** Cînd se vorbește de moartea termică a Universului, se uită adesea un lucru care, de fapt, este esențial. Trebuie să ne întrebăm dacă noțiunea „entropia Universului" are sens sau nu are sens. O mărime care nu are sens și care nu poate fi, deci, definită riguros și, în consecință, nu poate fi calculată nici măcar principial, trebuie scoasă din Știință. Noi susținem că tocmai o astfel de noțiune este *entropia Universului — o noțiune fără sens care nu se poate defini riguros și care nu poate fi calculată,* nu din motive de eventuală lipsă de informații suficiente sau de lipsa unui calculator destul de puternic, ci deoarece nu se dispune de o definiție matematică corespunzătoare. Iată de ce susținem aceste lucruri. În interpretarea dată entropiei în § 5.2 s-a văzut că, aceasta reprezintă *distanța între adiabatele reversibile;* deci, „entropia Universului" ar trebui să însemne, „distanța între adiabatele reversibile ale Universului"?!

S-ar putea ca „opoziția" să obiecteze. Bine, dar s-a lucrat cu gazul perfect, or Universul nu este un gaz perfect. Cu atît mai mult, nimeni nu va ști să spună ce sens are „entropia Universului". Totuși, nu această obiecție este esențială. De ea se poate scăpa relativ ușor, prin generalizarea entropiei la orice corp (gaz real, lichid real, solid real) cu o singură condiție, care este, însă, absolut esențială. Corpul respectiv trebuie să poată evolua reversibil, deci trebuie să poată trece succesiv dintr-o stare de echilibru într-o altă stare de echilibru. *Calculul entropiei,* în cazul evoluției ireversibile a Universului, ar trebui să se facă pe *izoterma de evoluție reversibilă"* a acestuia, în contact cu un *termostat* (?! care să asigure temperatura constantă acestui

schimb de căldură). Toate aceste noțiuni înșirate nu au sens. Mai mult decît atît, această „trecere reversibilă a Universului“ de pe o adiabată a sa pe alta (adiabate de asemenea reversibile) se va face punînd sau scoțînd mici greutăți $G/n$ pe sau de pe talerul unui piston. Niște absurdități mai mari nici că se pot imagina! În consecință, următoarele noțiuni nu au sens: Univers în echilibru termodinamic, evoluția reversibilă adiabată și izotermă a Universului (cu ajutorul unor greutăți $G/n$ cînd $n \to \infty$), schimb de căldură izoterm reversibil al Universului, mediul ambiant (termostat) al Universului cu care acesta din urmă să schimbe căldură izotermă. Evident, dacă ar exista un „mediu ambiant pentru Univers“, el ar trebui inclus tot în Univers, pentru că enunțul lui Clausius se referă la „întregul Univers“ care trebuie, deci, să conțină TOTUL. Atunci, nici „entropia Universului“ nu are sens și, deci, nici creșterea unei mărimi care nu are sens („entropia Universului“) nu poate avea nici un sens. În consecință, nici enunțul lui Clausius — „entropia Universului tinde către un maxim“ — nu are nici un sens ...

După cum s-a spus de la început, nu am dorit să demonstrăm nimic, am încercat doar să vă convingem ..., în consecință, decizia aparține cititorului, în întregime ...

## 7. CLASIFICAREA PROCESELOR REALE ȘI MINTALE. DOMENIUL TERMODINAMICII CLASICE. TIMPUL ȘI PARADOXUL IREVERSIBILITĂȚII. DESCHIDERI SPRE ALTE DOMENII: TERMODINAMICA FENOMENOLOGICĂ IREVERSIBILĂ, BIOLOGIE, COSMOLOGIE, TIMP

*„De la Aristotel încoace ne-am obișnuit să clasificăm. Dar, din păcate, uneori nu ne mai ajung cuvintele ...“*

În încheiere, ne propunem să facem o scurtă sinteză asupra unor concluzii ce se pot desprinde din capitolele anterioare și să prezentăm unele deschideri spre alte domenii. În esență, linia directoare pe care am mers în prezenta tratare a fost următoarea: mai întîi s-au dat o serie de exemple de *procese reale-ireversibile* (v. cap. 2 și 3) și apoi am arătat cum se poate ajunge la conceptul de *proces ideal — reversibil* din *punct de vedere termodinamic* (v. cap. 4).

Cea mai importantă concluzie ce se impune din această tratare este aceea că atît noțiunea de *proces termodinamic ireversibil* cît și cea de *proces termodinamic reversibil* se bazează pe noțiunea de *proces reversabil* (cu „a“ nu cu „i“). Reamintim că, *a reversa* înseamnă *a inversa,* a aduce sistemul termodinamic în starea inițială. Cum orice *sistem natural* se află în interacțiune cu restul universului, numit *mediu ambiant,* pentru ca un proces să fie reversibil (în sens termodinamic) nu este suficient să se aducă în starea inițială numai sistemul în care are loc procesul considerat, ci și întregul „rest al universului“ cu care acesta se află

în interacțiune. După cum s-a văzut, singurul mijloc care stă la dispoziția termodinamicianului clasic pentru această operațiune (de refacere a stării inițiale a sistemului, cît și a mediului ambiant) este acela „de a se juca“ cu niște greutăți elementare (relativ mici, adică greutățile G/n din fig. 12 și 13) pe care le pune sau le scoate de pe talerul unui piston ce se poate deplasa etanș și fără frecare (abstracțiuni!) în interiorul unui cilindru. Este regretabil, cînd în știință un același cuvînt este folosit, în diverse domenii, în sensuri diferite. Din păcate, acesta este cazul și cu *reversibilitatea;* deosebiri mai mult decît esențiale există între unele noțiuni care folosesc acest cuvînt. Astfel, se vorbește, cel puțin, despre *cinci feluri de reversibilitate: mecanică termodinamică, chimică, biologică* și *temporală.* Ultimele două sînt corelate între ele și reprezintă doar „o dorință“ a omului, „un vis la nemurire“, un vis de „tinerețe fără bătrînețe“. Viața nu poate fi nici măcar, ținută pe loc“ (deși există oarecare speranțe în procesul de înghețare — hibernare). Îmbătrînirea și moartea sînt ireversibile în același sens ca ireversibilitatea timpului. Vom reveni la această problemă, dar, deocamdată, să începem cu ceva care, cel puțin, pare mai simplu și cu care ne-am obișnuit deja din capitolele anterioare.

*Reversibilitatea termodinamică,* după cum s-a văzut, „conține“ în originea sa mintală ireversibilitatea parțială a unor procese reale, rezultînd doar ca *un caz limită* a acestora din urmă *prin atenuarea tuturor cauzelor de ireversibilitate* dintr-un sistem termodinamic care interacționează cu mediul ambiant, adică „desființînd“ frecarea, schimbul de căldură cu diferență de temperatură finită, curgerea cu pierdere de presiune, gradienții de concentrație etc. (remarcăm, în treacăt, că



sistemele termodinamice despre care s-a vorbit sînt „infinit“ mai simple decît sistemele biologice; și totuși „cîtă muncă“ pentru a „realiza măcar mintal“ reversibilitatea termodinamică! Evident vor exista atunci slabe speranțe cu cea biologică!).

Prin această operație „se elimină“ timpul din ecuațiile proceselor reversibile termodinamic, ele trebuind de fapt să dureze (la limită) infinit. Față de acest tip de reversibilitate, cea mecanică este aparent mai simplă, dar cu totul de altă natură. Pentru a ajunge la *procesele reversibile din punct de vedere mecanic* este necesar, în primul rînd, să se facă abstracție de orice fel de frecare (adică, se renunță doar la o singură cauză a ireversibilității termodinamice); apoi se mai fac și alte ipoteze simplificatoare. Astfel, toate procesele mecanice se reduc (evident mintal) la consecințe ale unor atracții și respingeri (eventual, ciocniri perfect elastice) între particule.

*Mecanica clasică reversibilă* (în timp) operează cu concepte ideale ca: punct material, solid perfect rigid, solid perfect elastic (de exemplu resortul perfect elastic și fără frecări interne care conduce la un pendul mecanic cu mișcare oscilatorie neamortizată), cîmp de forțe conservativ etc. Toate acestea sînt evident abstracțiuni. Mergînd pe această cale a abstracțiunilor, s-a ajuns în mecanică la două genuri de reversibilitate:

**a.** *În sensul ciclurilor lui Poincaré:* orice sistem mecanic în care acționează numai forțe conservative (de genul gravitației sau al cîmpului coulombian) revine în starea inițială (sau foarte aproape de aceasta) de un număr infinit de ori. Acest gen de reversibilitate se observă în mișcarea planetelor în jurul Soarelui, care revin după perioada de revoluție „în aceeași poziție“. Evi-

dent, aceasta este o aproximație, deoarece se neglijează mișcarea de ansamblu a sistemului Solar în cadrul Galaxiei, precum și mișcarea Galaxiei în cadrul Supergalaxiei etc.;

**b.** *În sensul că ecuația lui Newton,* $\overline{F}=m\cdot(d^2\overline{r}/d\tau^2)$, *conține timpul la pătrat,* ceea ce implică un fapt remarcabil în privința posibilității (de principiu) ca un același sistem să se miște atît într-un sens (cînd timpul $\tau$ este pozitiv), cît și în sens opus (cînd timpul $\tau$ este negativ). Luînd drept exemplu tot mișcarea planetelor, se ajunge la concluzia că, în principiu, Pămîntul și celelalte planete s-ar putea la fel de bine să se miște în jurul Soarelui în sens invers (pe aceeași traiectorie) față de cum se mișcă în realitate. Acest gen de *reversibilitate mecanică* este mai complicată decît cea de la punctul 1. Ea se apropie oarecum de *reversibilitatea timpului.* Deși „în principiu" (mintal, pe hîrtie, făcînd $\tau\rightarrow-\tau$) este posibil *a inversa* mișcarea planetelor, practic, acest lucru este imposibil atît pentru om, cît și pentru orice altă forță din Univers.

*Paradoxul ireversibilității* este legat de ambele tipuri de reversibilitate mecanică. Cum s-a ajuns la acest paradox? S-a pornit de la succesul enorm repurtat de mecanica newtoniană în studierea mișcării aștrilor cerești și s-au constatat cele două genuri de reversibilitate mecanică (1 și 2). Avînd în vedere aceste succese (de exemplu, faptul că se poate prevedea cu mare precizie mișcarea planetelor în viitor sau faptul că se pot calcula eclipsele atît din viitor cît și din trecut), s-a extrapolat mecanica clasică la mișcarea atomilor și moleculelor (privite ca puncte materiale) și s-a postulat că și acestea ar trebui să respecte *cele două genuri de reversibilitate mecanică.*



Dacă lumea macroscopică în care trăiește omul este constituită numai din atomi și molecule, iar acestea respectă niște legi de mișcare reversibile mecanic (în sensul 1 și 2), atunci cum se explică faptul că, toate fenomenele din jurul nostru (descrise în cap. 2) sînt ireversibile? Acesta este *renumitul paradox al ireversibilității* al lui Zermelo (referitor la aspectul 1) și al lui Loschmidt (referitor la aspectul 2). Paradoxul acesta a fost generat de faptul că, Boltzmann (acum cca 100 ani), pornind de la legile reversibile ale mecanicii newtoniene aplicate la ansamble enorme de molecule (cca $10^{26}$ molecule) și folosind aparatajul matematic al statisticii și probabilității, a pretins că „a dedus" principiul II (legea creșterii entropiei). Contradicția este evidentă, și anume, *cum „să deduci" legi ireversibile din legi reversibile?* Ulterior, Boltzmann și-a modificat demonstrația sa, dînd un *caracter statistic principiului II,* dar nici aceasta nu a convins pe toți oamenii de știință. În consecință, deși în ultima vreme Prigogine și școala sa au adus o anumită contribuție la clarificarea acestei probleme, *paradoxul ireversibilității continuă să zdruncine de 100 ani întregul edificiu logic al fizicii* (nu toți fizicienii sînt de acord că, acest paradox ar fi fost soluționat pe deplin prin lucrările lui Prigogine).

Bine, veți putea obiecta, dar e foarte simplu: atomii și moleculele nu respectă mecanica clasică (newtoniană). Este adevărat, între timp (1900—1930), s-a descoperit și dezvoltat *mecanica cuantică* pe baza principiului nedeterminării al lui Heisenberg și al ecuației lui Schrödinger. Dar ce să vezi, surpriză! Și *ecuațiile mecanicii cuantice* (ca și cea newtoniană) *sînt „reversibile în timp"* (în sensul 2, adică conțin timpul la patrat).

Remarcăm faptul că și mecanica cuantică lucrează cu abstracțiuni (poate chiar mai mari decît cea clasică). De exemplu, conceptul de *hamiltonian* (o funcție de energia sistemului, anume suma între energia cinetică plus cea potențială) care este esențial în „construcția" ecuației lui Schrödinger (corespondentul ecuației lui Newton în mecanica cuantică) este „împrumutat" din mecanica clasică. Poincaré, în „disperare de cauză", a sugerat că pentru a soluționa paradoxul ireversibilității poate *ar trebui să se renunțe la unele concepte abstracte*, ca de exemplu tocmai la noțiunea de *hamiltonian*. Din păcate, el nu a sugerat și ce ar trebui să se facă în plus pentru ca mecanica să „supraviețuiască" acestei renunțări [8].

Mergînd pe această cale a renunțării la hamiltonian, se poate pune întrebarea: există într-adevăr la nivel atomic numai cîmpuri conservative? Dacă da, atunci cum se împacă de exemplu radioactivitatea naturală (sau artificială) cu acest răspuns, deoarece se pare că există doar un sens preferențial de desfășurare a reacțiilor de dezintegrare nucleară (de exemplu, dezintegrarea uraniului în reactoarele nucleare cu generare de căldură și deci cu creștere de entropie). Există oare „reversibilitate totală" în reacțiile dintre particulele elementare? Sînt, oare, salturile cuantice ale electronilor, datorită interacțiunii cu radiația (cu fotonii) „total reversibile" din punct de vedere mecanic? Dacă da, atunci de ce un corp cald (la orice temperatură mai mare decît OK) emite continuu radiații (fotoni), aflîndu-se în vid, în spațiul extraterestru, pînă cînd ajunge la temperatura acestuia?

Poate tocmai aici să se afle „secretul" *ireversibilității proceselor biologice*. De exemplu: *fotosinteza* este o reacție la nivelul clorofilei, cu salt electronic produs



de o cuantă de energie luminoasă ($h\nu$) solară. Deși *respirația plantelor* pare să fie procesul invers fotosintezei, el este de fapt un alt proces care se desfășoară în cîteva reacții succesive (nedeslușite încă pe deplin, ca dealtfel nici fotosinteza), într-un *lanț cauzal* pe care, deci, nu-l cunoaștem încă.

Creșterea unui copac este, deci, rezultatul unui *enorm de lung și complex lanț cauzal* în care, în toată viața lui, „acumulează" energie și „ordonează — structurează" substanță organică din substanțe minerale $CO_2$ și $H_2O$ prin fotosinteză și respirație. Ce ar însemna „reversibilitatea biologică"? Tocmai *întoarcerea pe urmele lanțului cauzal* de mai sus, și „obligarea" lui să se desfășoare în sens invers, analog cu ce se întîmplă în procesele reversibile termodinamic. Că arderea copacului (în mașină termică sau în sobă) este o *distrugere ireparabilă* a ceea ce a „creat" acest lanț cauzal este un lucru lesne de înțeles, nici măcar acest proces nu poate fi reversat, nici măcar termodinamic. Dar să mai vrem să să ne întoarcem pe „drumul" pe care s-a născut, crescut și murit acest copac este mai mult decît iluzoriu. Există chiar și numai motive termodinamice pentru care acest lucru nu este posibil principial, fără a mai discuta și eventualele amănunte ținînd de structura biologică a celulelor plantei respective. Motivele termodinamice țin de faptul că într-un organism biologic există permanent diverși gradienți ai unor parametri de stare termodinamici, cum ar fi gradienții de temperatură $\Delta T$ (la unele animale și chiar la unele plante), gradienții de presiune $\Delta p$ (circulația sîngelui, a sevei plantelor prin presiune osmotică, etc.), gradienți de concentrație $\Delta c$, care generează curenți de difuzie prin diverse membrane (printre care și membranele celulare sau ale unor țesuturi — plămîni, intes-

tine, etc.), gradienți electrochimici de potențial electric. Asta înseamnă că, un organism viu este în permanentă stare de neechilibru termodinamic în toate fibrele sale interne (pînă la ultima celulă vie a sa). Creșterea unui atare organism este ireversibilă chiar și numai termodinamic, dar mi-te biologic. Nici măcar un motor cu ardere internă sau o turbină cu gaze nu se poate face să funcționeze în sens invers, adică „dîndu-i" gaze arse și lucru mecanic, să-și ia căldură de la mediul ambiant și să „producă" aer+combustibil. O *pilă de combustie* (aparat electrochimic capabil să producă direct curent electric consumînd combustibil, de exemplu $H_2$ și un oxidant, $O_2$ sau aer) poate face acest lucru dar numai parțial (adică nu total reversibil). Viața pare mai degrabă „să semene" cu pilele de combustie decît cu mașinile termice (în sens de motor). Atunci poate că „măcar parțial" vom ajunge cîndva să „reversăm viața", dacă se poate reversa parțial funcționarea pilelor de combustie. Iluzii deșarte! Chiar o pilă de combustie care funcționează în sens invers, ca *celulă de electroliză* (de exemplu, descompunerea electrochimică a apei) nu inversează timpul; ea tot îmbătrînește, tot se uzează, tot se distruge pînă la urmă, tot „moare" în ultimă instanță!

La fel se va întîmpla cu o mașină termică care ar funcționa cu o *cameră de ardere reversibilă* (inventată mintal de Van't Hoff); ea va consuma lucru mecanic și gaze de ardere, va produce combustibil și aer (ca și pila de combustie inversată), dar nu va „inversa scurgerea timpului", piesele sale se vor uza în continuare, nu se vor „înnoi". Ea va funcționa „aproape reversibil" din punct de vedere termodinamic (adică cu pierderi foarte mici de energie potențială $\Delta E_p$, în final $\neq 0$, dar



foarte mic), dar aceasta nu va însemna *nici măcar reversibilitate mecanică* . . .

Să spunem cîteva cuvinte și despre *reversibilitatea chimică* care, de fapt, este implicată și în funcționarea inversă a pilei de combustie și în funcționarea reversibilă a unei camere de ardere (în sensul Van't Hoff).

Dintre toate cele 5 tipuri de reversibilitate, aceasta ni se pare mai apropiată de realitate. În ciuda aparențelor de simplitate, *reversibilitatea mecanică* (în sensul 2) ni se pare ceva la fel de iluzoriu ca și *reversibilitatea biologică*, pentru că ambele presupun *inversarea sensului de scurgere a timpului. Reversibilitatea termodinamică*, deși tot abstractă, este doar o *trecere la limită a realității* (nu dincolo de limită cum ni se par celelalte două). *Ireversibilitatea termodinamică* implică scurgerea timpului într-un singur sens, ceea ce, dacă nu determină total, cel puțin, *condiționează foarte sever și definitiv* „funcționarea vietăților" numai într-un singur sens: naștere, creștere, îmbătrînire, moarte! *Reversibilitatea chimică* implică desfășurarea unei reacții chimice atît într-un sens, cît și în celălalt ($H_2+ +1/2O_2 \rightleftarrows H_2O$), lucru care pentru orice reacție are loc numai într-un anumit domeniu de temperaturi și presiuni, într-o anumită *stare de echilibru termodinamic.* Această stare nu implică un proces „depistabil macroscopic", dar procesul microscopic de recombinare și descompunere a reactanților și respectiv a produșilor este continuu. Prin urmare, *reversibilitatea chimică nu implică un proces termodinamic reversibil,* ci doar o stare de echilibru termodinamic. Este de remarcat, însă, că un *proces termodinamic chimic* (adică în care intervine și o reacție chimică — de exemplu arderea în mașinile termice) poate „fi făcut" reversibil (în sens ter-

modinamic) numai dacă *faza de ardere* este *reversibilă din punct de vedere chimic,* pe lîngă aceasta, fiind desigur îndeplinite și toate celelalte condiții ale *reversibilității termodinamice. Reversibilitatea chimică* seamănă cu ceea ce se întîmplă din punct de vedere energetic cu un gaz aflat în echilibru termic cu moleculele pereților cilindrului în care se află. Anume, la nivel molecular, permanent anumite molecule de gaz ciocnesc pe cele ale peretelui cedîndu-le „puțină" energie, iar alte molecule din perete ciocnesc molecule „mai reci" de gaz, cedîndu-le exact aceeași energie înapoi. Astfel echilibrul global se păstrează și se menține indefinit; la nivel macroscopic nu se observă nimic, dar mișcarea și schimbul energetic macroscopic continuă nelimitat.

Originea vieții se află probabil în *dezechilibrul radiant* al Pămîntului la 300 K și Soarelui la 6 000 K. Din acest dezechilibru s-a născut reacția de fotosinteză. Chiar înainte de nașterea fotosintezei, un dezechilibru de temperaturi și de radiații putea genera reacții chimice stadiale (lanțuri cauzale) care să ajungă pînă la urmă la metabolism și reproducere. O friptură la grătar este un dublu proces ireversibil: arderea cărbunilor este *suprareversibilă;* la fel prăjirea cărnii. Nu se poate face nimic pentru ca din friptură să se reobțină carne proaspătă (cel mult dînd friptură unui porc pe care apoi să-l tăiem; nu știm însă dacă porcul mănîncă friptură de porc!?). La fel cu cenușa; nu știm ce să facem pentru ca în combinație cu $H_2O$ și $CO_2$ din aer să ne dea la loc cărbunii (cu structura lor reală inițială — nu numai o grămadă de carbon pulbere alături de o altă grămadă de cenușe).

A „întoarce viața" este la fel de imposibil cu a face rîul să „curgă" la deal și a face ca plantele „să dea înapoi" lumina Soarelui care să nu mai ardă hi-



drogenul, ci dimpotrivă să producă hidrogen din descompunerea heliului. Acestea s-ar putea întîmpla poate într-o lume în care s-ar putea „inversa" cîmpul gravitațional, iar corpurile reci ar emite radiație iar cele calde ar absorbi radiație (corpurile reci ar încălzi pe cele calde, contrar principiului II!). Viața nu se poate deci reversa deoarece ar intra în contradicție cu principiul II. Deci reversarea unui proces suprareversibil nu numai că nu este posibilă datorită incapacității noastre de a cunoaște perfect *lanțul cauzal,* dar contravine și cu principiul II. Și chiar dacă s-ar cunoaște lanțul cauzal, cum este cazul proceselor dintr-un motor sau turbină, după ce se ajunge în camera de ardere aici procesul este *suprareversibil.*

Convingerile cu care încheiem această carte sînt următoarele:

La granița oricărui *Sistem logic* vom descoperi o zonă de contact cu experiența...

• *Știința ca sistem logic* este o „țară foarte bogată și puternică" din lumea de idei a logicii. Ea întreține relații de bună vecinătate cu „țara visurilor", dar își procură resursele inepuizabile din „țara nemărginită a realității" (Universul infinit).

• *Termodinamica reversibilă* este un astfel de Sistem Logic care se află tocmai la granița dintre vis și realitate... Procesele *reversibile termodinamic* folosesc fizicianului, chimistului și inginerului ca *termeni limită de comparație* pentru aprecierea performanțelor maximale către care pot tinde *procesele reale ireversibile* folosite în scop util în diverse mașini și instalații termice. Termodinamica clasică oferă, în acest sens, atît mijloacele de comparație (entropia, potențiale termodinamice), cît și modalitatea de calcul a acestora pentru unele procese reversibile și ireversibile. Cea mai ma-

re parte a proceselor ireversibile rămîne însă în afara posibilităților de tratare cantitativă a termodinamicii clasice. Pentru o parte dintre acestea s-a dezvoltat după 1930 *termodinamica fenomenologică ireversibilă* (Onsager, Prigogine).

• *Reversibilitatea biologică* depășește mult „granița dintre vis și realitate" și se afundă masiv pe teritoriul „țării visurilor deșarte" ...

• La fel și *reversibilitatea mecanică*, de aceea ea a condus la nenumărate paradoxuri (de exemplu cel al ireversibilității)

• *Moartea termică a Universului* nu este altceva decît „un vis de coșmar" care nu are nimic de-a face cu Știința.

• Din păcate, (pentru omul muritor), *Timpul* ca și *Viața* sînt *esențialmente ireversibile* ...

• Dar *Viața* (ca fenomen natural) nu este o *întîmplare unică*, ea apare cu necesitate ori de cîte ori sînt îndeplinite anumite condiții favorabile; și cum Universul nu moare ... putem rămîne optimiști, chiar și peste $5 \cdot 10^9$ ani, cînd se prevede stingerea Soarelui.

Cititorul poate să nu fie pe deplin de acord cu actualele convingeri ale autorilor, dar dacă după citirea lor a rămas pe gînduri măcar cîteva minute, noi ne declarăm mulțumiți ...

## BIBLIOGRAFIE


1. GHINZBURG, V. L., *Astrofizica contemporană*. București, Editura Enciclopedică Română, 1972.
2. REYNOLDS, W. C., *Thermodinamics*, New York, Mc Graw-Hill Book Company, 1965.
3. PETRESCU, S., ȘTEFĂNESCU D. și PETRESCU V. *Principiile Termodinamicii*. Institutul Politehnic București, 1975.
4. PETRESCU, S., *On introducing entropy and the second law*. In: Revue Roumaine des sciences techniques, Séries électrotechnique et énergétique, Academia R.S.R., Tome 17, nr. 1, 1972.
5. PETRESCU, S., *Contribuții la studiul unor interacțiuni și procese termodinamice de neechilibru din mașinile termice* (rezumatul tezei de doctorat). Institutul Politehnic București, 1969.
6. AFFANASIEVA-EHRENFEST, T. A., In: Jurnal priclad. fiz. 5, nr. 3, 1928.
7. CARNOT, N. L. S., *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Paris, Bachelier, 1824.
8. GEORGESCU-ROEGEN, N., *Legea entropiei și procesul economic*. București, Editura politică, 1979.
9. PETRESCU S. și PETRESCU V., *Principiile termodinamicii și mașinile termice*. București, Editura tehnică, 1981.
10. MARKUȘEVICI, A. I., *Serii*. București, Editura tehnică, 1962.
11. SOMMERFELD, A., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. New York, Academic Press, 1964.
12. BAZAROV, I. P., *Termodinamica*. București, Editura tehnică, 1962.
13. PLANCK MAX, *Treatise on Thermodynamics*. Dover Publications, Inc., U.S.A., 1926.
14. CARATHÉODORY, C., In: Math. Ann., 67, 1909, p. 355.
15. MÜNSTER, A., *Chemische Thermodynamik*. Berlin, Akademie-Verlag, 1969.
16. CLAUSIUS, R., In: Ann. Physik, 93, 1854, p. 481.

17. CLAUSIUS, R., *Über verschidene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Warmetheorie.* In: Pogg. Ann., seria V, nr. 5, 1865, p. 353.
18. PETRESCU, S., *Un model fizic pentru politropa reversibilă cu $1<n<k$.* In: Revista de fizică și chimie, nr. 12, 1975.
19. GIBBS, J. W., *The Collected Works.* Yale University Press, 1948.
20. PETRESCU, S., și MARINESCU M., *Cu privire la rolul raportului între principiul II și conceptele reversibil-ireversibil în tratarea termodinamicii.* In: Revista de fizică și chimie, nr. 8, 1975.
21. PETRESCU, S., *Cu privire la locul și importanța conceptului de interacțiune în tratarea termodinamicii.* In: Revista de fizică și chimie, nr. 12, seria A, 1972.
22. STOICESCU, L. și PETRESCU, S., *Der erste Grundsatz der Thermodynamik für tehnische Prozesse, welche mit endlicher Geschwindigkeit und ohne Stromung verlaufen.* In: Bul. Inst. Polit. Buc., XXVI, 5/1964.
23. STOICESCU, L. și PETRESCU, S., *Thermodynamische Zustandsänderungen die mit endlicher veränderlicher Geschwindigkeit verlaufen.* In: Bul. Inst. Polit. Buc., XXVI, 6/1964.
24. STOICESCU, L. și PETRESCU, S. *Thermodynamische Zustandsänderungen die mit endlicher constanter Geschwindigkeit durchlaufen werden.* In: Bul. Inst. Polit. Buc., XXVII, 1/1965.
25. STOICESCU, L. și PETRESCU, S., *Kreisprozesse die mit endlicher Geschwindigkeit durchlaufen werden.* In: Bul. Inst. Polit. Buc., XXVII, 2/1965.
26. STOICESU, L. și PETRESCU, S., *Experimentale Überprüfung des neuen Ausdrückes des ersten Grundsatzes für thermodynamische Prozesse mit endlicher Geschwindigkeit.* In: Bul. Inst. Polit. Buc., XXVII, 2/1965.
27. PETRESCU, S., *Determinarea lucrului mecanic în procesele termodinamice de viteză finită folosind metoda termodinamicii ireversibile fenomenologice.* In: St. și cercet. Energ. și Electr., Tom. 19, nr. 2, pag. 249—254, Academia R.S.R., 1969.
28. PETRESCU, S., *Considerații cinetice privind presiunea pe un piston mobil.* In: St. și cercet. de Energ. și Electr., Academia R.S.R., Tom. 1, nr. 1, 1971.
29. PETRESCU, S., *Studiul experimental al interacțiunii gaz-piston mobil, în cazul unui sistem deschis.* In: Studii și cercetări de mecanică aplicată, Academia R.S.R., Tom. 31, nr. 5, 1972.
30. PETRESCU, S., *Studiul interacțiunii de viteză finită în cazul proceselor cu curgere.* In: St. și cercet. de Energ. și Electr., Academia R.S.R., Tom. 23, nr. 2, pag. 299—312, 1973.
31. STOICESCU, L., PETRESCU, S. și MARINESCU, M., *Termotehnica* (capitole speciale), Institutul politehnic București, 1971.
32. PETRESCU S., DANESCU, A. și ȘTEFĂNESCU, D., *Termotehnică și mașini termice.* Vol. I — Principiile termodinamicii, vol. II — Metodele termodinamicii, Institutul Politehnic București, 1978.
33. PETRESCU, S., ȘTEFĂNESCU D. și PETRESCU, V., *Termodinamica moleculară.* Institutul Politehnic București, 1976.

# CUPRINS


*Prefață* . . . . . 7

1. *Sisteme în natură. Ierarhia sistemelor. Abordarea sistemică a termodinamicii prin analogie cu mecanica* . . 15

1.1. Nașterea, existența și moartea sistemelor materiale 15
1.2. Ierarhia sistemelor naturale după complexitate și dimensiuni și sfera de aplicare a principiilor termodinamicii . . . . . 16
1.3. „O schemă mecanicistă" privind cinci noțiuni fundamentale în abordarea sistemică a proceselor termodinamice . . . . . 19
1.4. Noțiunile de „lanț cauzal" și „ordine procesuală" . 24

2. *Procese ireversibile* . . . . . 28

2.1. Răcirea Soarelui este ireversibilă . . . . . 29
2.2. O bilă sau o minge care cade pe ciment evoluează ireversibil . . . . . 30
2.3. Alunecarea cu frecare este un proces ireversibil . 34
2.4. Un experiment calorimetric și noțiunea de căldură ireversibilă. Modul de determinare experimentală a căldurii ireversibile . . . . . 35

3. *Pendule termodinamice. Analogie cu pendulul mecanic cu resort spiral* . . . . . 42

3.1. Analiza energetică a comportării pendulului mecanic . . . . . 44
3.2. Analiza energetică a evoluției pendulului termodinamic . . . . . 46
3.2.1. Analiza energetică a comportării pendulului termodinamic izoterm . . . . . 48
3.2.2. Analiza energetică a comportării pendulului termodinamic adiabat . . . . . 56
3.3. Concluzii ce rezultă din analiza energetică a funcționării pendulelor termodinamice . . . . . 60





4. *„Inventarea" prin abstractizare și trecere la limită a proceselor termodinamice reversibile și a noțiunilor de lucru mecanic reversibil și căldură reversibilă. Modele ideale pentru cele cinci transformări termodinamice de stare reversibile (izoterma, adiabata, izocora, izobara, politropa). Ecuațiile adiabatei reversibile. Comparație între procesele ireversibile și reversibile în planul pV* 65

4.1. Izoterma ireversibilă fără frecare și trecerea ei la limită . . . . . 65
4.2. Reprezentarea în diagrama *pV* a izotermei ireversibile fără frecare și a limitei sale pentru $n \to \infty$ 70
4.3. Scurtă incursiune în matematică. Binomul lui Newton și seria logaritmică . . . . . 72
4.4. Calculul lucrului mecanic și al căldurii la izoterma parțial reversibilă și trecerea la limită pentru izoterma reversibilă ($n \to \infty$). Noțiunile de lucru mecanic și căldură reversibilă . . . . . 77
4.5. Efectul remanent la adiabata cuasireversibilă. Ecuația adiabatei ireversibile și ecuațiile adiabatei reversibile . . . . . 88

5. *Entropia. Prima latură a principiului II* . . . . . 101

5.1. Un paragraf scris în onoarea specialistului care din întîmplare sau din curiozitate va citi această cărticică. Despre disputele Affanasieva—Planck și Affanasieva—Carathéodory privind cele două laturi ale principiului II și existența entropiei la gazele perfecte . . . . . 102
5.2. Să revenim la întrebarea care ne frămîntă: ce este entropia (gazului perfect)? . . . . . 105
5.3. Diagrama entropică *(TS)* și proprietățile ei. Comparație cu diagrama mecanică *(pV)*. Formularea matematică a principiului II pentru procese reversibile 117

6. *Creșterea entropiei și... încă un „mister" al termodinamicii: „redescoperirea Timpului"!? Partea a doua a principiului II. Limitele de aplicabilitate ale principiului II și entropiei* . . . . . 127

6.1. Creșterea entropiei în procesele adiabate ireversibile. Partea a doua a principiului II . . . . . 128

6.2. Creşterea entropiei şi „redescoperirea Timpului“ 134
6.3. Critica „teoriei morţii termice“ a Universului. Limitele de aplicabilitate ale principiului II şi entropiei 137

7. *Clasificarea proceselor reale şi mintale. Domeniul termodinamicii clasice. Timpul şi paradoxul ireversibilităţii. Deschideri spre alte domenii: termodinamica fenomenologică ireversibilă, biologie, cosmologie, timp* . . . . . 143

Ireversibilitate, entropie, timp... o corelație care a generat dispute foarte aprinse în lumea științifică a anilor 1900. Ecourile acestor „furtuni conceptuale" nu s-au stins încă, ci dimpotrivă ele tind să se amplifice în ultima vreme, cînd concepiele respective cunosc o a doua tinerețe.

„Inventarea" de către Carnot (1824) a conceptului de proces reversibil (termodinamic) și de către Clausius (1865) a noțiunii de entropie și apoi punerea în corespondență a timpului cu creșterea entropiei (Boltzmann) constituie momentele de început ale unui drum lung și anevoios care a condus în final la realizări foarte fructuoase în termodinamică, dar și la unele paradoxuri celebre: paradoxurile ireversibilității (Zermelo și Loschmidt contra lui Boltzmann), paradoxul „morții termice a Universului" (Boltzmann contra lui Clausius), paradoxul biologic etc.

Drumul plin de „peripeții" al gîndirii umane în vederea „inventării" acestor concepte (reversibilitate, entropie) prin abstractizarea unor laturi ale proceselor reale ireversibile și „trecere la limită" (proces esențialmente mintal și adesea greu de sesizat de către începător) este descris în această carte într-o manieră originală, special elaborată cu această ocazie, în speranța că cititorul, înțelegînd acest „drum", va putea pătrunde înarmat și curajos în misteriosul labirint al ireversibilității atît de blamate, dar atît de vie în noi, cît și al timpului... atît de controversat, dar totodată atît de scump nouă tuturor...

EDITURA TEHNICĂ

Lei 5